



Effet des terres rares sur la structure et l'altération des verres borosilicatés

Estelle Molières

► To cite this version:

Estelle Molières. Effet des terres rares sur la structure et l'altération des verres borosilicatés. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00735794

HAL Id: tel-00735794

<https://theses.hal.science/tel-00735794>

Submitted on 26 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Estelle MOLIERES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Effet des terres rares sur la structure et l'altération
des verres borosilicatés**

Soutenue le 12 Septembre 2012

Devant le jury composé de :

M. Gérard Panczer
M. Bruno Bureau
M. François Devreux

Président
Rapporteur
Rapporteur

M. Frédéric Angeli
M. Philippe Barboux
Mme. Laurence Galois

Encadrant CEA
Directeur de thèse
Examinatrice

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Estelle MOLIERES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Effet des terres rares sur la structure et l'altération
des verres borosilicatés**

Soutenue le 12 Septembre 2012

Devant le jury composé de :

M. Gérard Panczer	Président
M. Bruno Bureau	Rapporteur
M. François Devreux	Rapporteur
M. Frédéric Angeli	Encadrant CEA
M. Philippe Barboux	Directeur de thèse
Mme. Laurence Galois	Examinatrice

À mes parents

Si j'ai choisi la voie de la thèse, c'est en grand partie suite aux encouragements de mes professeurs de Bordeaux I mais surtout grâce à la passion et l'enthousiasme contagieux des gens que j'ai côtoyé en tant que stagiaire, aussi, je remercie Helen, Pascal, Emilie, Nathalie et Céline de m'avoir initié au monde de la recherche.

Ce travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire du Comportement à Long Terme des matrices de conditionnement (LCLT) au sein du CEA Marcoule. Il a été réalisé sous la direction de Philippe Barboux à Paris mais au quotidien, l'encadrement a été assuré par Frédéric Angeli et Patrick Jollivet. Diverses collaborations ont été mises en œuvre pour rendre ce projet le plus complet possible ; celles-ci m'ont permis de rencontrer des gens accueillants, passionnés et passionnants. Je tiens donc à remercier ici chaleureusement les personnes y ayant contribué de près ou de loin :

Bruno Lorrain et Stéphane Gin pour m'avoir accueillie au sein respectivement du Service d'Etude des Matrices de Conditionnement et du Laboratoire du Comportement à Long Terme. Merci à Stéphane pour ses encouragements et ses conseils dans les périodes difficiles,

Gérard Panczer pour avoir accepté de présider le jury de thèse, Messieurs François Devreux et Bruno Bureau pour s'être chargés de la tâche de rapporteurs, Madame Laurence Galois pour avoir participé à mon jury. Merci à eux pour s'être intéressés à mon sujet de thèse,

Frédéric Angeli et Patrick Jollivet pour m'avoir encadré, su rester disponibles et avoir maintenu leur confiance en mon travail. Merci encore à Frédéric pour m'avoir montré que la RMN est un outil puissant surtout « grâce aux nouveaux développements méthodologiques » ! et à Patrick pour avoir toujours laissé sa porte ouverte malgré mes questions incessantes...,

Philippe Barboux pour sa confiance en mon travail et pour les réunions intenses que nous avons eu surtout lors de la rédaction de ce manuscrit,

Le groupe des matériaux amorphes du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescent de Lyon (LPCML) pour leur accueil bienveillant. Je tiens aussi à remercier en particulier Gérard Panczer et Dominique de Ligny qui m'ont formée et ont toujours été très enthousiastes. Malgré les aléas techniques, nous avons réussi à caractériser les gels en fluorescence, notamment grâce à l'aide de Yannick Guyot,

Thibault Charpentier, au CEA Saclay, pour sa passion communicative de la RMN, son intérêt pour mon travail, ses encouragements et son enthousiasme. Par la

même occasion, j'adresse mes remerciements à Anne et Mélanie qui, chacune, ont contribué à l'acquisition des données RMN,

Odile Majerus, de l'ENSCP, pour les (rares mais longues) discussions que nous avons eues. Les séjours à l'étranger ont été propices à ces échanges que ce soit en congrès à Oxford ou lors des manips EXAFS à Hambourg ! J'en profite pour remercier également Patrick Aschehoug pour son aide lors des mesures de déclins de luminescence.

Olivier Spalla et Taché, du CEA Saclay, pour leur disponibilité lors des expériences SAXS. Un merci spécial à Olivier Spalla qui a toujours été très réactif lors de mes questions par mail

Bev, dont le soutien et les encouragements m'ont été très précieux,

L'ensemble du Laboratoire d'étude et de Développement des matrices de conditionnement (LDMC) puisque, même si c'est notre voisin, c'est quand même là que tout a vraiment commencé : Merci en particulier à Virginie, Sylvain, Nicolas, Bruno et Thierry pour leur bonne humeur, leur aide lors des coulées de verre et le prêt des indispensables creusets en platine mais aussi pour les conseils sur le broyage et le polissage des échantillons. Merci également à Myriam et Lionel pour leur formation DRX et Infra-rouge,

Sylvain, Olivier et Richard du Laboratoire d'études des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA) pour les échanges que nous avons eus que ce soit sur le traitement délicat des spectres Raman ou sur l'impact des terres rares sur la structure vitreuse,

Vanessa Tormos qui a été une stagiaire exemplaire et dont le travail m'a été très précieux,

l'ensemble du Laboratoire du Comportement à Long Terme pour la bonne ambiance qui y règne jusqu'à présent. Je tiens également à remercier en particulier Chantal pour le papotage de paillasse mais aussi pour ses encouragements lors de la préparation de la poudre de granulométrie 5-10 μ m ! Merci aussi à Jean-Pierre qui repère si vite les choses intéressantes au MEB, à Pierre et Frédéric B. pour vos conversations-débats, à Yves qui a su trouver les mots lorsque j'ai eu mon problème d'étuve, à Nicole pour m'avoir mis le pied à l'étrier pour la fête de la science : ce fut une très bonne expérience ! Merci aussi aux secrétaires qui se sont succédées mais qui ont toujours fait preuve d'amabilité et de bienveillance à mon égard : Nadine, Marie et Anne-Sophie qui m'a délivré de super conseils pour dompter word et les gros documents ! Enfin, merci à Florence, Géraldine, Diane, Virginie, Céline, pour leur bonne humeur et Jean-Louis pour ses « réflexions » plutôt redondantes ☺,

l'ensemble des « non-permanents » que j'ai côtoyé à Marcoule mais aussi dans les autres laboratoires hôtes. Ainsi, à Lyon, je remercie l'ensemble des doctorants du groupe pour leur gentillesse mais aussi pour leur aide sur l'Aramis ou pour leur don de créneau sur le Renishaw (Merci Camille) !! Merci aussi à Xiaochun à qui je

souhaite bonne continuation pour sa dernière année de thèse. A Marcoule, je remercie chaleureusement les anciens pour leur conseils, retour d'expériences et bonne humeur : Anne, Claire, Boris, Bruno, Abde, Emilien, Nolwenn, Clément, David, mais aussi Yohann, Julie ainsi que l'ensemble des stagiaires saisonniers avec qui nous avons partagé les paillasses. Merci aussi à Quentin et Benjamin qui formaient un duo de choc, toujours prêts à mettre une bonne ambiance au labo ! Merci aux actuels : les deux Benjamin (le suédois et le toulousain !), Medhi, Olivier, Estelle, Isabelle à qui je souhaite bonne continuation et à ceux avec qui j'aurai partagé ses trois années de thèse (que ce soit lors de congrès, de formations ou des manip SAXS, cela aura toujours été un bon souvenir en votre compagnie !) et qui vont prochainement aussi soutenir : Sara, Ibrahim, Mathieu, Amélie, Hassiba et Séverine. J'adresse également un merci tout particulier à Sara. Avec Sara, nous avons partagé notre bureau, nos trois années de thèse, nos moments difficiles mais aussi nos joies qui s'alternaient (heureusement, il y en avait toujours une pour rattraper l'autre). Tes imitations me manqueront ☺, elles n'ont pas leurs pareilles pour me remonter le moral !

Pour finir, je tiens à remercier mes amis et ma famille qui m'ont soutenu à distance dans les moments difficiles (et parfois de très loin, n'est-ce pas Liang !). Merci pour tout.

Merci à tous.

Sommaire

CHAPITRE 1. STRUCTURE ET ALTERATION DES VERRES 19

I.	LA STRUCTURE DES VERRES SIMPLES	19
I.1.	De la silice au verre borosilicaté	19
I.2.	Les terres rares dans les verres	29
II.	ALTERATION DES VERRES PAR L'EAU	39
II.1.	Mécanismes chimiques d'altération	39
II.2.	Cinétiques.....	47
II.3.	De la silice au verre borosilicaté – effet de composition	48
II.4.	Structure et morphologie des couches d'altération	53
III.	CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THESE.....	60

CHAPITRE 2. TECHNIQUES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 65

I.	COMPOSITIONS VERRIERES	65
II.	PRINCIPALES TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	68
II.1.	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	68
II.2.	Spectroscopie Raman	72
II.3.	Spectroscopies de fluorescence	74
II.4.	Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).....	75
II.5.	SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) et USAXS	75
II.6.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	76
II.7.	Microscopie Electronique à Transmission (MET)	76
III.	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	76
III.1.	Elaboration et préparation des verres	76
III.2.	Protocoles de Lixiviation des verres	78

CHAPITRE 3. INFLUENCE DU LANTHANE SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX..... 83

I.	VUE D'ENSEMBLE DE LA MATRICE VITREUSE	84
I.1.	Evolutions des vibrations des espèces silicatées	86
I.2.	Evolutions des groupements boratés et borosilicatés	88
I.3.	Evolution de la vibration La-O.....	88
I.4.	Effet de l'oxyde de lanthane sur la structure globale du verre.....	89

II.	CONNECTIVITE DES ATOMES DE SILICIUM.....	89
II.1.	Spectres de RMN MAS de ^{29}Si	89
II.2.	Evolution de la largeur des spectres de RMN MAS de ^{29}Si	90
II.3.	Evolution du déplacement chimique de ^{29}Si	91
II.4.	Confrontation aux données de la littérature	92
II.5.	Conclusion.....	94
III.	COORDINENCE DES ATOMES DE BORE.....	94
III.1.	Evolution de la coordinence des atomes de bore	96
III.2.	Evolution du déplacement chimique du ^{11}B	99
III.3.	Comparaison Raman et RMN MAS de ^{11}B	100
III.4.	Comparaison à d'autres éléments.....	101
III.5.	Conclusion.....	102
IV.	ENVIRONNEMENT DE L'ION SODIUM	103
IV.1.	Spectres de RMN MAS de ^{23}Na	103
IV.2.	Evolution du déplacement chimique de ^{23}Na	104
V.	ENVIRONNEMENT DE ^{17}O	105
V.1.	Identification des groupements ^{17}O	105
V.2.	Complexification du système : vers les borosilicates de terres rares	110
V.3.	Présence d'oxygènes dits libres ?.....	117
VI.	CONCLUSION	119
 CHAPITRE 4. ROLE DES TERRES RARES AU COURS DE L'ALTERATION.....		121
I.	VITESSE INITIALE DE DISSOLUTION V_0	121
I.1.	Effet des oxydes de terres rares (nature et concentration)	122
I.2.	A quoi peut être reliée la vitesse initiale de dissolution ?	125
I.3.	Comparaison à d'autres éléments.....	131
I.4.	Rôle des oxydes de terres rares sur la vitesse initiale d'altération	134
I.5.	Que deviennent les ions terres rares ?	135
I.6.	Conclusion sur l'effet des oxydes de terres rares sur la vitesse initiale de dissolution 138	
II.	ALTERATION EN MODE STATIQUE : LES IONS TERRES RARES ANALOGUES DES IONS CALCIUM OU ZIRCONIUM ?.....	138
II.1.	Impact des oxydes de terres rares (nature et concentration) sur le pourcentage d'altération et la vitesse d'altération	138
II.2.	Que deviennent les terres rares au cours de l'altération ?	148
II.3.	Comment sont réparties les terres rares, quelles sont les modifications structurales ? 153	
II.4.	Quel est le rôle des ions terres rares au cours de l'altération ?	164
II.5.	Conclusion sur l'effet des ions terres rares sur les altérations en mode statique ...	172
III.	ROLE DES IONS TERRES RARES DURANT LES DIFFERENTS MODES D'ALTERATION.....	172

CHAPITRE 5. EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DES IONS TERRES RARES AU COURS DE L'ALTERATION	175
I. EUROPIUM TRIVALENT EN TANT QUE SONDE STRUCTURALE	176
I.1. Excitation continue	176
I.2. Déclins de luminescence	177
I.3. Effet de la température	178
II. ANALOGIE LANTHANE-EUROPIUM	179
II.1. L'ion europium III	179
II.2. Degré d'oxydation	180
III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN LANTHANE SUR LA LUMINESCENCE DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT	181
III.1. Evolution de la largeur à mi-hauteur des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$	182
III.2. Evolution du paramètre d'asymétrie	183
III.3. Détermination du nombre de sites distincts	183
IV. DETERMINATION DES ENVIRONNEMENTS DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT	185
IV.1. Environnements de l'ion europium trivalent au sein des verres borosilicatés sains 185	
IV.2. Comparaison des environnements de l'ion europium trivalent à une référence vitreuse silicatée	193
V. EVOLUTION DES ENVIRONNEMENTS DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT AU SEIN DES VERRES ALTERES	195
V.1. Evolution globale des spectres en excitation continue	196
V.2. Evolution du paramètre d'asymétrie	197
V.3. Déclins de luminescence	198
V.4. Excitation sélective	199
VI. CONCLUSION	204
CONCLUSION GENERALE	205
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	211
ANNEXES	227

Aujourd'hui, dans un souci de protection de l'environnement de plus en plus important pour la société, le devenir des déchets est devenu un enjeu crucial. Ces déchets peuvent être de différentes sortes : ménagers, industriels, agricoles, nucléaires... Parmi les déchets se trouvent ainsi ceux dits radioactifs : ils contiennent des éléments dont la radioactivité est trop importante pour être rejetés sans précaution dans la nature. En effet, les produits trop radioactifs peuvent engendrer des risques pour l'homme mais aussi pour l'environnement, il est donc nécessaire de prendre des précautions et de connaître leur comportement dans l'environnement afin de contrôler leur devenir.

Les déchets radioactifs sont majoritairement issus d'activités nucléaires civiles. La production d'électricité contribue ainsi à 85% de ces déchets, les 15% restant provenant d'industries non nucléaires, des hôpitaux, des universités ou de la recherche mais aussi de la production et de l'entretien de l'armement nucléaire [CEA].

Les déchets nucléaires sont classés suivant leur niveau de radioactivité et leur durée de vie. Parmi eux, les déchets de Haute Activité à Vie Longue (ou HAVL) sont constitués des produits de fission et des actinides mineurs séparés lors du traitement des combustibles usés [Clefs CEA, 2005-2006]. Les produits de fission (radioactifs ou non) sont notamment composés de terres rares, de zirconium, de platinoïdes, de césium, d'iode, etc... alors que les actinides mineurs correspondent majoritairement à l'américium, au neptunium et au curium [Godon *et al.*, 2004]. Les actinides mineurs sont particulièrement radiotoxiques ce qui rend leur étude particulièrement délicate. Néanmoins, ils sont souvent simulés par les terres rares car ces dernières, de même degré d'oxydation et de structure électronique proche, se comportent aussi de façon relativement similaire au cours de l'altération [Ménard *et al.*, 1998].

Comme pour les déchets plus « classiques », le premier objectif est de minimiser le volume des déchets radioactifs. Pour cela, les déchets de Haute Activité (HA) sont vitrifiés. En effet, les matrices vitreuses possèdent un certain nombre d'avantages pour ce type d'usage :

- le verre est un solide : par rapport à un liquide, le volume est beaucoup plus faible. Par exemple, la solidification de 500 à 700 litres de solution de produits de fission donne un verre d'environ 100 litres [Godon *et al.*, 2004].

- comme le verre est un matériau amorphe, il possède une structure plutôt souple et accepte facilement l'incorporation d'éléments étrangers (contrairement à des matrices cristallines). On précisera que la matrice vitreuse n'est pas un simple enrobage car des liaisons chimiques sont formées entre, par exemple, les produits de fission et la matrice vitreuse.

- le verre, en l'occurrence borosilicaté, est particulièrement résistant chimiquement, notamment à l'altération aqueuse, tout en étant élaborable à l'échelle technologique.

Il est notamment envisagé un stockage géologique profond pour les déchets de haute activité. L'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion Déchets Radioactifs) propose un stockage des colis de déchets vitrifiés dans un concept multi-barrière. Le lieu de stockage doit être choisi suivant un cahier des charges strict : tout d'abord, ce doit être un lieu sec et imperméable pour limiter l'altération par l'eau des colis de verre (argile, granite, sel), le site doit être sans faille (qui pourrait favoriser l'accélération de l'entrée de l'eau) et stable (i.e. peu de risques sismiques).

En outre, comme le stockage est envisagé à l'échelle des temps géologiques, la zone sélectionnée doit aussi être sans intérêt minier (pour que les générations futures ne creusent pas dans cette zone) et également profonde pour rester insensible aux variations géologiques. Un tel site correspondant à ces critères a été proposé, il s'agit du milieu argileux de Bure (Meuse) où un laboratoire souterrain a été construit pour étudier la faisabilité de ce projet pour les déchets de faible et moyenne activité à vie courte.

Les déchets vitrifiés coulés dans un conteneur en acier inoxydable seraient ensuite entreposés puis stockés dans une formation géologique. En raison de leur radioactivité élevée, les colis de verre dégagent de la chaleur. Pour assurer leur refroidissement et ainsi éviter que la chaleur dégagée ne dessèche l'environnement (et en particulier l'argile, qui perdrait ses propriétés bénéfiques d'adsorption), les colis seraient entreposés durant une cinquantaine d'années dans des puits ventilés sur leur lieu de production. Puis ils seraient placés dans des alvéoles creusées dans le sous-sol du site de stockage. Ces alvéoles seraient closes à l'aide d'un bouchon métallique de protection contre la radioactivité sur lequel serait ajouté environ trois mètres d'argile gonflante. Les galeries seraient ensuite remblayées et scellées à l'aide d'un mur de béton et d'une épaisse couche d'argile gonflante.

Une fois les colis de déchets vitrifiés HA stockés, à l'échelle du long terme, l'eau va percoler à travers l'argile pendant plusieurs centaines d'années. Puis le conteneur métallique va se corroder lentement.

Enfin, une fois le conteneur en acier inoxydable corrodé, le bloc de verre lui-même sera altéré par l'eau du site chargée en éléments provenant de la détérioration des différentes barrières. Il apparaît alors, au bout de plusieurs milliers d'années, la corrosion du verre qui engendre un relâchement lent des radionucléides de la matrice vitreuse [Andra, 2005]. Ces éléments évoluent eux-aussi au cours du temps, leur activité diminuant progressivement.

On remarquera qu'au moment de la corrosion du bloc de verre, l'activité globale des déchets aura fortement décru. Par ailleurs, la présence d'argile qui limite l'arrivée de l'eau auprès du colis de verre joue aussi un rôle de frein lors de la propagation des radionucléides relâchés dans l'environnement. En effet, ces derniers peuvent être adsorbés au sein des couches d'argile ce qui ralentit considérablement leur accès à par exemple des nappes phréatiques.

Afin de mettre en exergue l'impact qu'ont les terres rares (et par extension les actinides mineurs), à la fois sur la structure vitreuse et sur l'altération aqueuse, nous avons choisi de travailler sur des verres simples, c'est-à-dire avec peu d'oxydes différents, pour limiter les effets de synergies entre éléments et ainsi déterminer clairement leur rôle. De plus, de nouvelles formulations de verre ou de nouvelles compositions de déchets pourraient conduire à une augmentation des teneurs en produits de fission et en actinides mineurs.

Ce travail s'est déroulé au sein du Laboratoire du Comportement à Long Terme des matrices de conditionnement (LCLT) du CEA Marcoule mais d'autres laboratoires ont été impliqués car le travail présenté ici est le fruit de nombreuses collaborations. Ces dernières ont permis l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation complémentaires. L'interdisciplinarité mise en œuvre au cours de cette thèse permet d'avoir une vue globale et précise du sujet. Nous avons pu ainsi bénéficier de techniques « de pointe ».

Deux principaux axes ont été suivis : le premier consiste à caractériser les verres sains et évaluer l'impact de l'ajout d'oxyde de terres rares sur la structure vitreuse. Pour cela de la spectroscopie RMN (Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique - LSDRM au CEA Saclay) et de la spectroscopie Raman (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents - LPCML à Lyon) ont été mises en œuvre. L'environnement local de l'ion europium III a également été sondé dans les verres sains pour déterminer l'effet de la concentration en oxyde de lanthane sur cet environnement. De la spectroscopie de luminescence a alors été employée en collaboration avec le LPCML et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP - Paris).

Le second axe porte sur l'étude de l'altération des verres borosilicatés riches en terres rares. Les objectifs de cet axe sont de déterminer l'effet des terres rares sur les cinétiques d'altération et d'évaluer une éventuelle analogie avec un élément fortement insoluble lui aussi : le zirconium ; mais aussi de caractériser l'impact structural qu'ont les terres rares au sein de la pellicule d'altération. Là aussi des collaborations ont permis de mener à bien ce projet grâce à l'utilisation de spectroscopie Raman et RMN mais aussi de diffusion de rayons X aux petits angles (Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire - LIONS au CEA Saclay). De même, l'évolution de l'environnement local des terres rares au cours de l'altération a été évaluée grâce à la spectroscopie de fluorescence.

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres distincts. Un premier chapitre introductif propose une synthèse des connaissances scientifiques d'une part sur la structure vitreuse et d'autre part sur l'altération des verres d'oxydes simples. Ce chapitre permet également de récapituler les données existantes sur le rôle des terres rares à la fois d'un point de vue structural que d'un point de vue altération.

Le chapitre 2 détaille la méthodologie ainsi que les techniques et protocoles expérimentaux mis en œuvre durant cette thèse. Il insiste ainsi sur la nécessité de la diversité

des techniques de caractérisations et d'une approche inter-disciplinaire. Les trois chapitres suivants décrivent les résultats expérimentaux obtenus. Chacun correspond à une orientation précise.

Le chapitre 3 se focalise sur le rôle des terres rares sur la structure vitreuse en s'appuyant sur une analogie possible entre le comportement des ions calcium et lanthane et en mettant en œuvre de la spectroscopie Raman et de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide haute-résolution (MAS, Magic Angle Spinning ou rotation de l'échantillon à l'angle magique) de ^{11}B , ^{29}Si , ^{23}Na et ^{17}O . Ces techniques complémentaires permettent de sonder la structure vitreuse et de mettre en évidence notamment le rôle des ions lanthane au sein de la matrice vitreuse.

Le chapitre 4 étudie le rôle des oxydes de terres rares (lanthane, néodyme et europium) au cours de l'altération que ce soit lors d'un régime loin de la saturation en silicium de la solution (vitesse initiale de dissolution) ou lorsque la saturation est rapidement atteinte. Pour cela, de nouvelles compositions de verres ont été mises en œuvre pour pouvoir comparer les terres rares, réputées relativement insolubles, à d'autres éléments plus ou moins insolubles comme le calcium ou le zirconium. Ce chapitre donne également une caractérisation fine de la structure des couches d'altération et tâche d'établir des liens entre la structure et les cinétiques d'altération.

Enfin, le dernier chapitre (chapitre 5) se concentre sur l'environnement local des ions terres rares, à la fois suivant la composition des verres sains, mais aussi au cours de l'altération. Pour cela, certaines compositions verrières ont été dopées avec 0,15% mol Eu_2O_3 qui peut alors être utilisé en sonde structurale en luminescence. La spectroscopie de fluorescence (continue ou en excitation sélective) s'est ainsi avérée être un outil de choix.

Chapitre 1. Structure et altération des verres

Dans un premier temps, les clefs nécessaires à la compréhension de ce travail vont être données par le biais de ce chapitre. Celui-ci a ainsi pour objectifs de présenter l'état de l'art sur la structure vitreuse et son altération pour ensuite amener à la définition de la problématique de la thèse.

Ce chapitre est constitué de trois principales parties. Dans un premier temps, la structure des principales familles de verres d'oxydes simples (i.e. avec une composition chimique plutôt limitée en nombre d'oxydes) sera définie (silicate, borate, borosilicate), puis l'impact de l'ajout d'oxydes de terres rares sur la structure de verres simples sera vu à travers les résultats de la littérature. Le deuxième axe de ce chapitre consistera en une présentation des différentes études d'altération des verres. Nous insisterons spécialement sur l'effet de la composition verrière, notamment la présence d'oxydes de terres rares, sur l'altération. Le devenir des terres rares au cours de l'altération sera également rappelé. Les données de la littérature permettront enfin de définir, dans une dernière partie, les principaux objectifs de cette thèse afin de contribuer à une meilleure compréhension du rôle des terres rares sur la structure vitreuse, sur la structure des couches d'altération mais aussi sur les cinétiques d'altération. La méthodologie utilisée dans cette thèse sera alors explicitée.

I. LA STRUCTURE DES VERRES SIMPLES

De nombreuses familles de verres existent. Nous nous focaliserons uniquement sur celles qui sont formées à base d'oxydes*. D'abord, nous verrons des verres simples à base d'oxydes de silicium et de bore. Ensuite, dans une seconde partie, l'impact des oxydes de terres rares sur la structure vitreuse sera présenté.

I.1. DE LA SILICE AU VERRE BOROSILICATE

I.1.a. *La silice vitreuse*

Le verre de silice possède des propriétés particulièrement intéressantes : transparence, inertie chimique, réfractaire... Il est par exemple employé pour les hublots de la navette spatiale. Néanmoins, l'élaboration de ce verre n'est pas si aisée car, d'une part, la température de fusion de la silice est particulièrement élevée (1726°C) et d'autre part, à cette température, le liquide en fusion reste particulièrement visqueux.

* Il est possible de synthétiser des verres fluorés (non oxydes car sans oxygène), ces verres sont particulièrement étudiés pour leur propriétés de transparence dans l'infrarouge. Il existe aussi les verres de chalcogénures qui sont utilisés pour des caméras infrarouges par exemple.

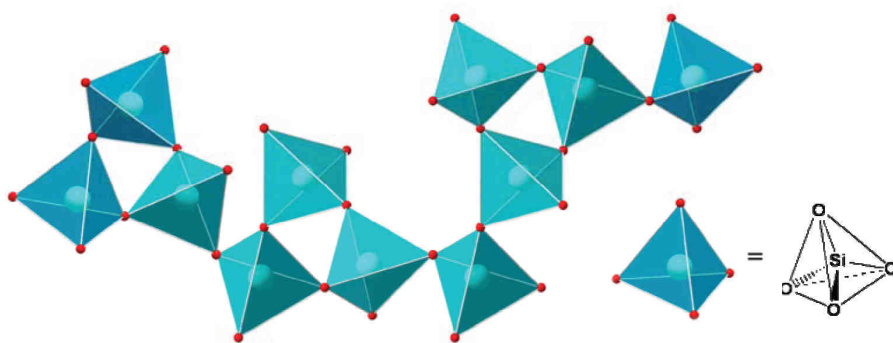


Figure 1. Représentation schématisée du réseau de tétraèdres SiO_4 , formateurs de réseau

La silice vitreuse est un réseau tridimensionnel continu et désordonné de tétraèdres SiO_4 schématisé en Figure 1. La structure correspond à ce qu'avait prédit Zachariasen, ses quatre règles sont respectées par l'oxyde [Zachariasen, 1932], [Zachariasen, 1933] :

- les atomes d'oxygène sont reliés à deux atomes de silicium. Tous les atomes d'oxygène sont pontants (ou BO : Bridging Oxygen), c'est-à-dire qu'ils sont liés par des liaisons ionocovalentes (liaison forte Si-O-Si) aux cations Si^{4+} . C'est la force et la directionnalité de ces liaisons qui expliquent la température relativement élevée de la fusion de ce verre.

- SiO_4 est sous forme de tétraèdre. Les tétraèdres de SiO_4 sont bien définis et les distances de liaison sont identiques à celles observées dans la silice cristallisée, seuls les angles de liaison Si-O-Si ont une distribution importante. Pour Mozzi *et al.*, ces derniers ont une valeur moyenne d'environ 144° [Mozzi *et al.*, 1969].

- les tétraèdres sont liés par leurs sommets : les sommets sont donc bien partagés.

- le réseau est bien tridimensionnel.

Pour faciliter l'élaboration du verre, il est nécessaire de rajouter des ions modificateurs qui servent de fondants et abaissent sa température d'élaboration. Voyons plus en détail ce qui se passe d'un point de vue structural.

1.1.b. Effet de l'ajout d'ions modificateurs sur le réseau silicaté

Les verres à base de silice et de fondant (CaO , Na_2O ...), bien que simples en terme de composition, sont les plus étudiés. Dans notre quotidien par exemple, les verres de composition de base sodo-calciques silicatés sont les plus utilisés (pour les vitres par exemple) du fait de leur faible coût et des températures d'élaboration modérées [Barton *et al.*, 2005].

Les alcalins servent de fondants, c'est-à-dire qu'ils permettent de diminuer de façon substantielle la viscosité, la température de transition vitreuse (T_g), ils augmentent la densité,

l'indice de réfraction, le coefficient d'expansion thermique (CTE) et la conductivité électrique entre autres...

L'addition d'un oxyde à la silice engendre le processus de dissolution suivant. Les oxydes de métaux avec des cations possédant des degrés d'oxydation +1, +2, +3 peuvent être considérés comme existant sous la forme d'unités moléculaires de M_2O , MO et M_2O_3 respectivement, ce qui conserve la stœchiométrie. L'espèce moléculaire d'oxyde de métal peut réagir avec le réseau silicaté en convertissant des atomes d'oxygène pontants en atomes d'oxygène non-pontants. L'énergie de cette réaction entre en compétition avec l'énergie nécessaire pour garder les unités moléculaires d'oxyde métallique associé ou sous forme de clusters. En général, si le cation est un modificateur de réseau, de la sorte qu'il casse les liaisons Si-O-Si, le nombre maximum d'atomes d'oxygènes non-pontants qui peuvent se former est proportionnel à la valence du cation.

Les alcalins modifient donc la structure : chaque ion alcalin crée un nouvel NBO (Non- Bridging Oxygen ou Oxygène Non-Pontant) et chaque mole d'oxyde alcalin Na_2O produit deux atomes d'oxygène non-pontants (Figure 2).

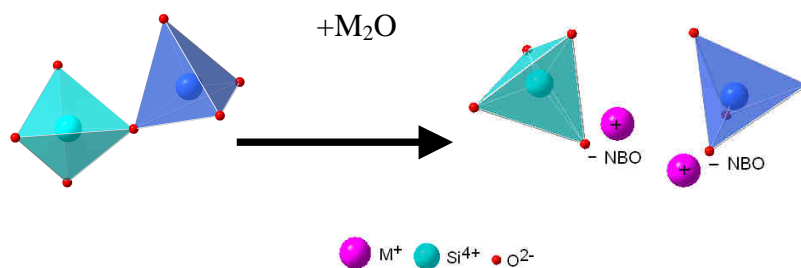


Figure 2. Rupture d'une liaison Si-O-Si et création des atomes d'oxygène non-pontants par ajout d'ions alcalin (M^+)

Pour distinguer les tétraèdres de SiO_4 ayant un ou plusieurs atomes d'oxygène non-pontants, la terminologie des Q^n a été créée : n caractérise le nombre d'oxygène pontant sur un tétraèdre de SiO_4 (Tableau 1).

Q^4 correspond à la structure de la silice vitreuse pure (4 oxygènes pontants -BO et 0 oxygène non-pontant -NBO)

L'ajout d'ions modificateurs dans le verre introduit des Q^n de valeurs plus faibles en remplaçant des atomes d'oxygène pontants par des non-pontants.

Tableau 1. Définition des unités Q^n (BO: oxygène pontant; NBO: oxygène non-pontant)

Q^n	Q^4	Q^3	Q^2	Q^1	Q^0
BO	4	3	2	1	0
NBO	0	1	2	3	4
	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-O-Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-O-Si} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{Si-O-Si-O-Si} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{Si-O-Si-O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{O-Si-O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$

Les oxydes d'alcalino-terreux (comme CaO par exemple) ont un effet similaire sur la structure. En revanche, dans ce cas, un seul ion (chargé 2+) neutralise deux atomes d'oxygène non-pontants (correspondants à 2 charges négatives) comme cela est décrit sur la Figure 3. Il est également à noter que dans le cas des alcalino-terreux, il y a des interactions supplémentaires, certes faibles, entre des tétraèdres adjacents : le réseau reste un peu plus cohésif par rapport au cas des alcalins.

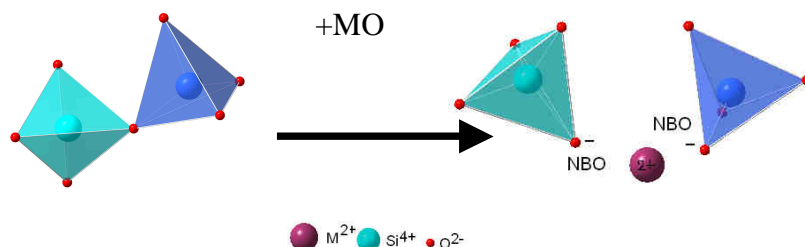


Figure 3. Rupture d'une liaison Si-O-Si et création des atomes d'oxygène non-pontants par ajout d'ions alcalino-terreux (M^{2+})

La structure des verres sodo-silicatés a beaucoup été étudiée. Dans les années 30, Zachariasen [Zachariasen, 1932] a esquissé un modèle structural de façon empirique : il consiste à supposer que les cations modificateurs se situent de façon totalement aléatoire au sein du réseau de silice. C'est le modèle du « réseau aléatoire continu » ou 'continuous random network' représenté en Figure 4a. Grâce à la diffraction des rayons X, Warren [Warren *et al.*, 1936], [Warren *et al.*, 1938] a pu appuyer et apporter des preuves sur la structure proposée par Zachariasen. Ce modèle a donc été employé pendant plusieurs décennies. Plus tard, la diffraction de neutrons et de rayons X ont apporté des informations complémentaires sur la structure des verres sodo-silicatés : lorsque le pourcentage de modificateur augmente, la liaison Si-O (avec O, un oxygène pontant) devient plus longue [Mitsawa *et al.*, 1980], [Wrigh *et al.*, 1991], [Clare *et al.*, 1992]. De plus, la distribution angulaire des angles de liaison O-Si-O et Si-O-Si a été déterminée de façon plus précise [Mozzi *et al.*, 1969], [Grimley *et al.*, 1990], [Poulsen *et al.*, 1995] mais le modèle structural ne change pas : il s'agit toujours d'ions sodium qui dépolymérisent le réseau continu aléatoire de SiO_4 en rompant les liaisons Si-O-Si : l'ion sodium réside de façon aléatoire dans les interstices structuraux ainsi créés.

L'apparition de nouvelles techniques va apporter de nouveaux renseignements. La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) donne des informations plus détaillées sur l'environnement des ions sodium (ce qui était particulièrement délicat à obtenir via des méthodes de diffraction classiques) [Greaves *et al.*, 1981], [Greaves, 1985], [Greaves *et al.*, 1991]. Les environnements de l'ion sodium ont été trouvés particulièrement bien définis, ressemblant à leurs homologues cristallins [Greaves *et al.*, 1981], [Greaves, 1985]. Ceci implique qu'il y a des environnements distincts pour Na et pour Si. Par analogie avec des silicates cristallisés, cela engendre l'existence de deux principaux sites pour l'oxygène : un principalement coordonné avec le Si (pontant) et un autre principalement coordonné avec Na (non-pontant). Pour Greaves, les ions sodium ne sont donc pas placés

aléatoirement dans les vides du réseau distordu comme le préconisait Zachariasen. Il explique que si l'environnement des modificateurs (comme Na_2O) doit être incorporé avec celui des formateurs de réseau (comme SiO_2), alors la structure globale doit comprendre deux sous-réseaux interconnectés : un réseau constitué de formateurs et une région 'inter-réseau' constituée de modificateurs. En s'appuyant sur ces observations, Greaves propose alors le modèle MRN : Modified Random Network représenté par la Figure 4b, en suggérant que les ions sodium et les atomes d'oxygène non-pontants sont ségrégués ensemble et répartis dans les interstices. Il devrait donc exister des régions riches en silice et d'autres riches en atomes d'oxygène non-pontants et ions sodium [Greaves, 1985]. La distribution serait hétérogène. Des tunnels d'alcalins seraient créés : ce seraient des canaux de percolation car ces tunnels seraient préférentiellement attaqués.

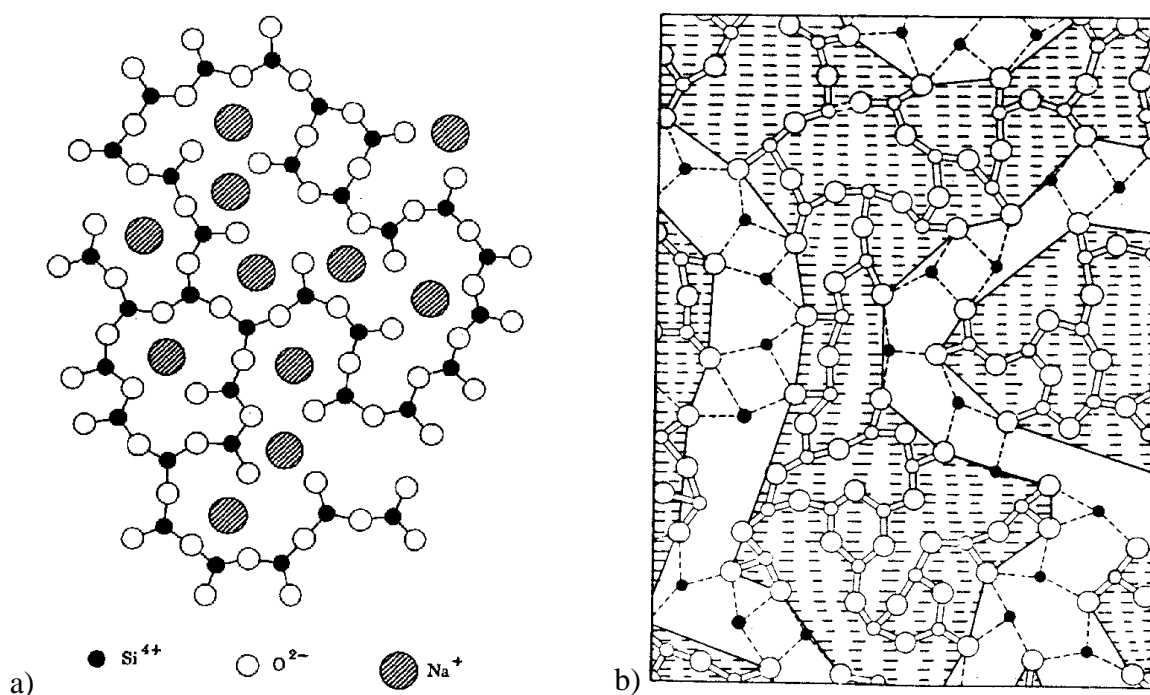


Figure 4. Représentation schématique 2D de la structure des verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$: (a) Zachariasen (b) Greaves (la quatrième liaison du tétraèdre SiO_4 est au-dessus ou en-dessous du plan de la feuille)

La distribution des unités Q^n a été étudiée par RMN de ^{29}Si [Dupree *et al.*, 1984], [Stebbins, 1988], [Maekawa *et al.*, 1991]. Certaines études suggèrent un modèle binaire des espèces Q^n , c'est-à-dire que seulement deux espèces avec un n différent coexistent [Dupree *et al.*, 1984] tandis que des études plus récentes avec un rapport signal sur bruit élevé pencheraient plutôt pour une distribution avec plus que deux espèces de Q^n qui coexistent [Maekawa *et al.*, 1991], [Buckermann *et al.*, 1992].

Bien que la structure locale autour des formateurs et des modificateurs de réseau devienne plus claire, la compréhension de la structure à moyenne distance est toujours assez limitée. La distribution des Q^n est souvent donnée grâce à la RMN ou à la spectroscopie Raman, mais la façon dont sont connectés ces unités Q^n est inconnue or c'est ce genre

d'information qui manque pour dessiner la structure du réseau à moyenne distance. Des récents développements en RMN MAS double quanta vont dans ce sens [Olivier *et al.*, 2001]. D'autre part, la façon dont sont distribués les ions alcalins est aussi une question sans réponse. Gee et Eckert étudient la distribution spatiale des ions sodium dans des verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ en utilisant des séquences de spin-écho de RMN de ^{23}Na [Gee *et al.*, 1995]. En outre, de la RMN MAS de ^{17}O et 3Q MAS de ^{17}O a été effectuée et a permis de voir que l'environnement à la fois des atomes d'oxygènes pontant et non-pontants est sensible à l'introduction des ions modificateurs [Lee et Stebbins, 2009], [Angeli *et al.*, 2011]. Le fait que les deux types d'atomes d'oxygène soient concernés suggère une distribution homogène des ions sodium, ce qui engendre une limite au modèle MRN. Mais des travaux complémentaires sont nécessaires pour pouvoir conclure.

Le type de modificateurs a aussi un effet sur la distribution des Q^n [Stebbins, 1988]. Les modificateurs à force de champ élevée (c'est-à-dire avec un rapport charge sur rayon ionique élevé) provoquent des réactions de « disproportionation » : $2Q^n \rightleftharpoons Q^{n-1} + Q^{n+1}$ ($n=1, 2, 3$) qui se décalent vers la droite. Pour les compositions de type $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, un maximum d'espèces Q^3 est logiquement observé en RMN (un atome de Na par tétraèdre de Si). La spectroscopie Raman confirme ce constat [Matson *et al.*, 1983], [Maekawa *et al.*, 1991]. La force de champ des cations ainsi que leur rayon ionique a également une incidence sur la structure vitreuse. En effet, en présence d'un mélange de cations modificateurs, des sites dits mixtes sont créés [Lee et Stebbins, 2003]. Ces sites consistent en des sites où l'atome d'oxygène non-pontant est entouré de paires de cations composées d'ions sodium et calcium par exemple. La création de paires dissemblables (Na, Ca par exemple) apparaît alors comme plus propice que la création de clusters (Na, Na par exemple). Ainsi, deux situations semblent favoriser la formation de sites mixtes : la coexistence de cations de rayons ioniques proches mais de charge ionique différente (effet électrostatique prépondérant) ou de cations de rayons ioniques différents mais de même charge. Dans ce dernier cas, l'effet stérique est alors prédominant [Lee *et al.*, 2003].

Par ailleurs, la simulation à l'échelle atomique (dynamique moléculaire et calculs *ab initio*) prend de l'importance avec l'augmentation des moyens de calculs pour mieux reproduire des systèmes complexes. Différentes modélisations ont été réalisées sur les verres sodo-silicatés en utilisant différents modèles de potentiels [Soules, 1979], [Newell *et al.*, 1989], [Huang et Cormack, 1990], [Huang et Cormack, 1991], [Melman *et al.*, 1991], [Cao *et al.*, 1994], [Vessal *et al.*, 1996], [Yuan et Cormack, 2003]. Certaines modélisations semblent confirmer le modèle MRN de Greaves basé sur l'observation de régions contenant des clusters [Huang et Cormack, 1990], [Melman *et al.*, 1991], [Vessal *et al.*, 1996]. Il est néanmoins important de préciser que les modèles de potentiels jouent un rôle crucial dans la structure et les propriétés obtenues par dynamique moléculaire.

Au vu de la littérature actuelle, toujours abondante sur ce système qui date de 1985, les modèles restent tout de même encore sujets à caution.

I.1.c. Les verres boratés

B_2O_3 est un formateur de réseau qui est aussi utilisé comme fondant. L'entité de base est un triangle BO_3 présenté en Figure 5 (en 2D) : celle-ci est beaucoup moins rigide que le réseau tridimensionnel des tétraèdres de SiO_2 . Il y a formation dans une troisième dimension de la structure et croissance lorsque l'angle des liaisons B-O-B se trouve hors du plan. Dans cette structure, tous les atomes de bore sont de coordinence 3 (ou B^{III}).

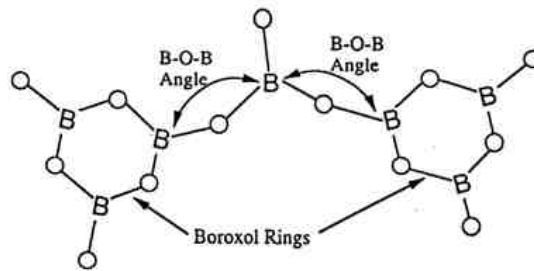


Figure 5. Structure d'anneaux boroxols

Cette unité possède des propriétés particulières dues à sa structure en feuillet. Les liaisons entre anneaux sont des liaisons fortes, mais entre les feuillets, les interactions sont plus faibles (de type Van Der Waals). B_2O_3 permet ainsi d'assouplir le réseau à l'instar de Na_2O .

I.1.d. Effet de l'ajout des ions modificateurs sur les verres boratés

Le réseau boraté peut être modifié de deux façons différentes par l'ajout d'alcalins : Il peut y avoir :

1. formation d'atomes d'oxygène non-pontants (NBO) comme c'est le cas pour le verre silicaté. Ce phénomène est représenté en Figure 6.

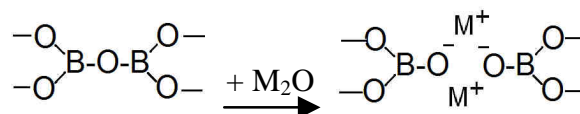


Figure 6. Formation d'oxygène non-pontant dans le réseau boraté (M =alcalin)

2. formation d'atomes de bore tétraédriques (ou B^{IV}) comme le montre la Figure 7.

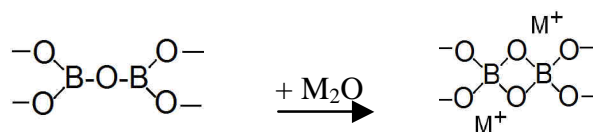


Figure 7. Formation d'atomes de bore tétraédriques

Ces différences de structure mènent à des comportements différents : Par exemple lorsque les ions modificateurs sont ajoutés progressivement, la viscosité augmente graduellement (au moins au début) [Shelby, 1997] : le réseau est plus lié, il y a augmentation de la proportion d'atomes de B^{IV} et donc d'atomes d'oxygène pontants. Ce phénomène s'appelle l'**anomalie du bore** car l'addition d'oxydes alcalins provoque l'effet contraire à celui constaté dans les verres silicatés.

Par la suite des expériences de RMN ont été menées par Bray afin d'étudier les proportions d'atomes de B^{III} et de B^{IV} en fonction de l'ajout de cations modificateurs. Il définit le paramètre N_4 qui correspond à la proportion d'atomes de bore en coordinence 4 tel que : $N_4 = [B^{IV}]/B(\text{total})$. Cette quantité atteint un maximum aux environs de 30-40% mol de M_2O (avec M : cation alcalin). Un pourcentage de modificateur plus élevé conduit à une diminution de N_4 : les atomes d'oxygène non-pontants se forment seulement pour des quantités élevées d'ions modificateurs. Ainsi, la Figure 8 répertorie les différentes modifications du réseau boraté avec l'ajout progressif d'ions alcalins.

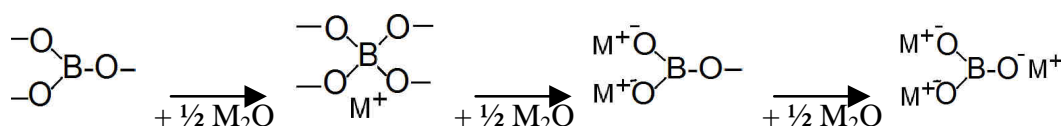


Figure 8. Effet de l'ajout des ions alcalins sur le réseau vitreux boraté

1.1.e. Les verres borosilicatés

Une partie des verres borosilicatés est actuellement connue sous le nom de verre Pyrex®. Ils sont particulièrement résistants aux chocs thermiques d'où leur utilisation pour les plats de cuisine par exemple.

Il n'est pas possible de synthétiser un verre avec uniquement les deux formateurs SiO_2 et B_2O_3 pour des problèmes d'immiscibilité. Lorsque l'on parle de borosilicate, cela sous-entend qu'il y a des modificateurs (Na_2O ou CaO le plus souvent). Ces derniers créent des atomes d'oxygène non-pontants (NBO) dans le réseau silicaté et convertissent des atomes de B^{III} en atomes de B^{IV} . Il y a séparation de phases lorsque le pourcentage de modificateurs est inférieur à 20% mol, ceci est décrit par la Figure 9.

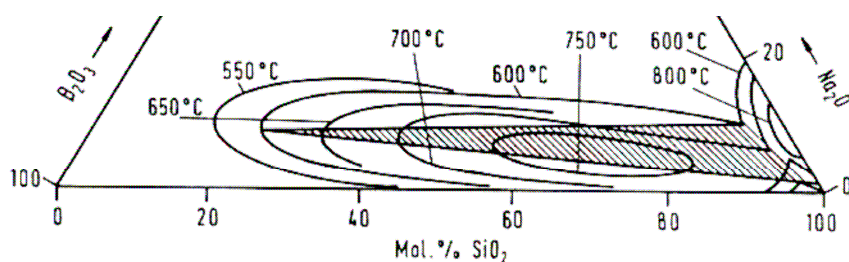
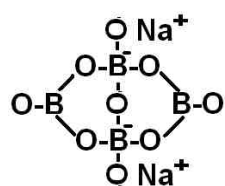


Figure 9. Domaine d'immiscibilité dans le ternaire SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O

La structure de ce type de composition a particulièrement été mise en évidence par Bray principalement grâce à des expériences de RMN de ^{11}B [Yun et Bray, 1978], [Xiao, 1981], [Dell et al., 1983].



Le modèle de Bray introduit deux ratios R et K qui permettent de décrire la structure suivant sa composition chimique tels que : $R = \frac{\% \text{mol Na}_2\text{O}}{\% \text{mol B}_2\text{O}_3}$ et $K = \frac{\% \text{mol SiO}_2}{\% \text{mol B}_2\text{O}_3}$. Le modèle est proposé pour $K \leq 8$, c'est-à-dire une composition plus silicatée que boratée.

Par ailleurs, si le modèle de Bray est globalement cohérent, certaines modifications doivent y être apportées, notamment sur les limites des différents comportements. Ce modèle a donc par la suite été amélioré en utilisant des techniques complémentaires (RMN de ^{29}Si , de ^{11}B , de ^{23}Na et de ^{17}O , ainsi que de la spectroscopie Raman) [Bunker et al., 1990], [Du et Stebbins, 2003].

- $R < 0,5$: Cette composition possède peu d'atomes de sodium, les atomes de bore sont en symétrie triangulaire ou tétraédrique. La concentration d'atomes de bore tétraédriques est directement proportionnelle à la concentration en atomes de sodium : plus il y a d'atomes de sodium et plus les atomes de bore en environnement triangulaire se convertissent en atomes de bore tétraédriques. Les ions sodium compensent les charges anioniques dues aux tétraèdres de bore. L'ajout des ions sodium conduit à la création d'unité diborate ($\text{Na}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3$) schématisée en Figure 10. Le réseau n'est pas homogène car ces verres ont tendance à démixter. Ils sont constitués d'une phase alcalino-boratée qui est englobée dans une phase de silice pure.

- $R = 0,5$: Cette composition possède la quantité maximale d'atomes de sodium que peut recevoir la phase boratée qui correspond à une composition de diborate.

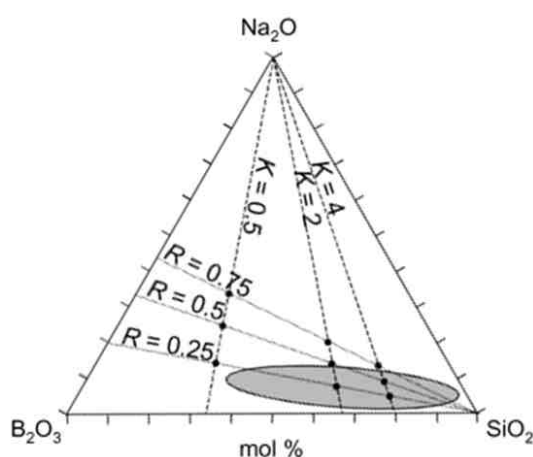


Figure 11. Diagramme ternaire représentant différents ratios $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ et $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ issus du modèle de Dell et Bray, d'après [Du et Stebbins, 2003]

La Figure 11 représente un diagramme ternaire représentant les différents ratios K et R issus du modèle de Dell et Bray et permet de visualiser les différentes régions mentionnées.

$-0,5 < R < R_{\max} = 0,5 + K/16$: Dans cette gamme, la concentration d'atomes de bore tétraédriques est toujours égale à la quantité d'ions sodium dans le verre. Les cations sodium en excès de la composition diborate peuvent entrer avec les atomes de bore tétraédriques dans le réseau silicaté pour former des unités reedmergnerite (Figure 12a). Ces unités ont pour composition $\text{NaBSi}_4\text{O}_{10}$ et consistent en un atome de bore tétraédrique avec quatre voisins silicatés. Ces unités compensent les charges dues aux atomes de sodium en excès jusqu'à ce que tous les atomes de bore ne puissent plus se lier à des tétraèdres silicatés (d'où la limite en $K/16$ car un atome de bore tétraédrique consomme seize tétraèdres de silice : quatre atomes de silicium en second voisins qui étaient Q^4 plus les quatrièmes voisins que sont les douze atomes de silicium). Les seules espèces Q^n observables sont les Q^4 (0B et 1B : reedmergnerite).

$-R_{\max} = 0,5 + K/16$: le verre n'est constitué que d'unités reedmergnerite et d'unités diborate. (Pour la composition $K = 8$ et $R = 1$, le verre n'est composé que d'unités reedmergnerite.)

Bunker [Bunker *et al.*, 1990] souligne le fait que Dell et Bray ont omis de prendre en compte une structure mixte (avec Si et B) autre que la reedmergnerite ($1/2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$) : la danburite ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - Figure 12b). Cette unité est constituée d'un tétraèdre de bore entouré par trois tétraèdres de SiO_4 et par un atome de bore tétraédrique. Son signal se détecte pour une vibration caractéristique de la liaison B-O-B aux environs de 630 cm^{-1} par spectroscopie Raman [Bunker *et al.*, 1990].

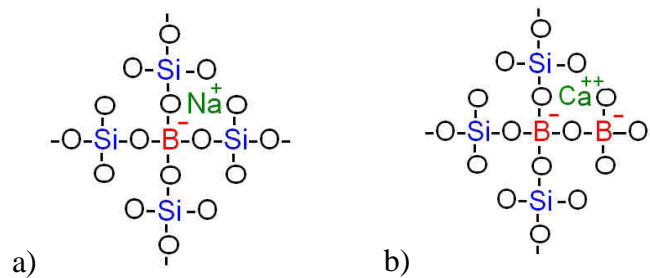


Figure 12. a) Une unité reedmergnerite ($1\text{BO}_4 + 4\text{SiO}_4$)
b) Une unité de type danburite ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Le mélange entre les phases silicatées et sodo-boratées débute un peu plus tôt, vers R proche de 0,33 (au lieu de 0,50 dans le modèle de Bray). Ceci est caractérisé par exemple par la présence du pic de la danburite en spectroscopie Raman [Bunker *et al.*, 1990]. Le mélange entre les deux phases pour des valeurs de R inférieures à 0,5 est également confirmé par la RMN de ^{11}B qui montre que les espèces principalement observées sont BO_4 (0B, 4Si) et BO_4

(1B, 3Si) (et donc que les BO_4 se mélange avec SiO_2) et par la RMN de ^{17}O où le signal de Si-O-B est visible [Du et Stebbins, 2003].

Contrairement à ce qu'affirme le modèle de Bray, pour les compositions $0,5 < R < R_{\max} = 0,5 + K/16$, des unités silicatés Q^3 sans atome de bore (oxygène non-pontant sur Si) peuvent être présentes. En principe, la présence des unités danburite permet l'incorporation de trois fois plus d'atomes de bore dans le réseau silicaté, de ce fait le réseau silicaté devient saturé pour $R = 3K/16$ au lieu de $K/16$) [Bunker *et al.*, 1990]. Néanmoins, expérimentalement, les oxygènes non-pontants pour les silicates sont présents, même pour des petites valeurs de R : la saturation du réseau silicaté en atomes de bore en sites tétraédriques n'est donc pas un pré requis à l'existence des oxygènes non-pontants. Les BO_4 semblent se lier préférentiellement à des SiO_4 ou des BO_3 plutôt qu'à des BO_4 [Du et Stebbins, 2003].

$-R_{\max} < R < R_{D1} = 0,5 + K/4$: Dans cette région, N_4 est constant. Les ions sodium en excès s'associent avec les atomes d'oxygène non-pontants des tétraèdres de silice.

$-R = R_{D1} = 0,5 + K/4$: cette composition est constituée de groupements diborate et reedmergnerite contenant des atomes d'oxygène non-pontants sur les tétraèdres de SiO_4 .

Dans le domaine $R_{\max} < R < R_{D1} = 0,5 + K/4$, il ne semble pas y avoir de sites Q^3 contenant des atomes de bore. Les atomes d'oxygène non-pontants se formeraient donc sur les atomes de silicium non liés à des atomes de bore [Bunker *et al.*, 1990].

$-R_{D1} < R < R_{D3} = 2 + K$: une fois que le réseau est saturé en atomes de bore tétraédriques et d'oxygène non-pontants sur les atomes de silicium, l'ajout d'ions sodium supplémentaires engendre la création d'atomes de bore trigonaux (NBO , B^{III}) jusqu'à l'élimination de tous les atomes de bore tétraédriques.

Dans cette gamme, l'ajout d'ion sodium casse les unités reedmergnerite et forme des unités pyroborate ($2\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) et des sites $Q^2(0\text{B})$ [Bunker *et al.*, 1990].

Pour résumer, par la suite nous serons particulièrement intéressés par les verres avec $R = \frac{\% \text{mol Na}_2\text{O}}{\% \text{mol B}_2\text{O}_3} \approx 1$ et $K = \frac{\% \text{mol SiO}_2}{\% \text{mol B}_2\text{O}_3} \approx 3$, c'est-à-dire au domaine $R_{\max} < R < R_{D1} = 0,5 + K/4$ (avec $R_{\max} = 0,5 + K/16 \approx 0,7$ et $R_{D1} = 1,25$).

D'autres améliorations ont été réalisées sur le modèle de Dell et Bray en prenant en compte l'introduction d'oxyde d'aluminium par exemple [Du et Stebbins, 2005].

I.2. LES TERRES RARES DANS LES VERRES

Dans les paragraphes qui suivent, il ne sera pas fait mention des verres contenant à la fois des oxydes de terres rares ET simultanément de l'oxyde d'aluminium. En effet, ce dernier facilite grandement la dissolution des ions terres rares au sein des différentes matrices

vitreuses et donc modifie leur comportement au sein de la matrice [Shelby, 1994]. Par ailleurs, la littérature est plus abondante sur les matrices silicatées que sur les matrices boratées.

1.2.a. Rôle des ions terres rares ?

Différents critères ont été créés afin de pouvoir classer les éléments suivant leur rôle au sein du réseau vitreux. Quelques uns sont brièvement présentés :

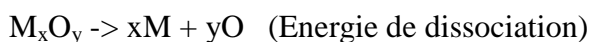
Zachariasen a, par exemple, proposé la notion de formateur et de modificateur de réseau. Pour lui, le formateur (silice par exemple) participe à la formation d'un réseau 3D désordonné tandis que les modificateurs rompent les liaisons covalentes (alcalin et alcalino-terreux) [Zarzycki, 1991].

Dietzel classe les cations en fonction de leur force de champ pour leur attribuer un rôle. La force de champ A est alors le rapport de la valence du cation sur la somme des rayons ioniques au carré [Vogel, 1985] : $A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2}$ avec Z_c = valence du cation ; r_c : le rayon du cation (en Å) et r_o le rayon ionique de l'oxygène (en Å).

Ainsi, pour des valeurs de A supérieures à 1,3, les cations sont plutôt formateurs, pour des valeurs inférieures à 0,4, ils sont modificateurs. Sinon, ils sont dits intermédiaires, c'est-à-dire que suivant la composition du verre, ils jouent un rôle de modificateur ou de formateur de réseau.

Stanworth, lui, prend en compte la liaison chimique et l'électronégativité des cations [Stanworth, 1971]. Pour lui un formateur se caractérise par une liaison fortement covalente car c'est l'architecture du réseau. Un modificateur aura une liaison plus ionique (moins covalente). Ce modèle se base sur les différences d'électronégativité de Pauling en estimant le degré d'ionité de la liaison. Plus la différence d'électronégativité est petite, plus la liaison est covalente donc plus l'ion aura un caractère formateur de réseau.

Sun a établi une corrélation entre la force des liaisons et la capacité à vitrifier des oxydes. La force de la liaison M-O dans un oxyde est calculée à partir de l'énergie de dissociation de l'oxyde cristallin qui est divisée par sa coordinence.



Par la suite, sont déterminés les formateurs de réseau qui possèdent une force de liaison supérieure à 80 kcal/mol, les modificateurs qui ont une force de liaison inférieure à 60 kcal/mol. Les intermédiaires se situent entre ces deux bornes.

Rawson a amélioré le critère de Sun en remarquant que pour relier la faculté de vitrifier à la possibilité de rompre des liaisons à la température de fusion, il faut tenir compte de la force de la liaison mais aussi de la quantité d'énergie thermique disponible pour casser cette liaison. Cette quantité d'énergie est évaluée grâce à la température de fusion. Le

paramètre de Rawson correspond donc au critère de Sun divisé par la température de fusion de l'oxyde en kelvin.

Si tous ces critères ne sont pas parfaits (ils souffrent de nombreuses exceptions), ils permettent néanmoins d'avoir une idée du rôle des oxydes. L'ensemble de ces critères montrent notamment que les ions terres rares se situent entre les cations modificateurs (Na, Ca) et les cations intermédiaires (Al). Quelques critères sont montrés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Rayon ionique R , force de champ ionique Z/R^2 , force d'une liaison $M-O$, électronégativité χ et coordinence (CN) pour quelques ions [Branda et al., 2001]

	CN	R (Å)	Z/R^2 (Å ⁻²)	B_{M-O} (kcal/mol)	χ
Na⁺	6	0,97	1,06	20	0,93
Ca²⁺	8	0,99	2,04	32	1,0
La³⁺	7	1,02	2,90	58	1,1

La série des lanthanides possède une charge formelle importante donc il n'est pas surprenant que les ions terres rares aient une influence importante sur la structure vitreuse. Globalement, les ions de terre rare (TR) ont une force de champ plus importante que celle des ions sodium (ions modificateurs classiques) : de ce fait, les ions TR³⁺ attirent plus les oxygènes non-pontants (les oxygènes non-pontants sont chargés négativement) que les ions Na⁺.

Ce comportement peut en partie être expliqué par la liaison de la valence. La méthode de la valence de liaison a initialement été créée pour les cristaux. L'idée principale est que la valence V d'un atome est la somme des valences individuelles v_i autour de l'atome. La valence de liaison individuelle v_i est calculée à partir des longueurs de liaison d'après la formule suivante $v_i = \exp\left(\frac{R_0 - R_i}{b}\right)$ avec R_i , la longueur de liaison ; R_0 est tabulé et correspond à la longueur idéale de la liaison quand l'élément i a exactement une valence de 1 et b est une constante empirique (0,37 Å) [Brown, 2002].

Tableau 3. Longueur moyenne de liaison R_i , coordinence [CN], longueur idéale de liaison R_0 et valence de liaison, d'après [Brown, 2002]

Cation M	R_i en Å [CN]	R_0 (M) en Å	Valence de liaison V_{MO} en unité de valence
Si⁴⁺	1,61 [4]	1,624	1,04
Na⁺	2,37 [6]	1,803	0,22
Ca²⁺	2,35 [6]	1,967	0,36
La³⁺	2,45 [7]	2,172	0,47
	2,51 [8]		0,40

D'après les valeurs répertoriées dans le Tableau 3, il est possible de calculer la valence de l'oxygène V_O , en posant V_O comme étant la somme des valences individuelles de ses voisins. En théorie, cette valence doit être égale à deux car l'oxygène est chargé 2-. Un exemple est proposé en Figure 13 pour le cas du néodyme. Dans ce cas, en utilisant ces calculs de valence, il apparaît que le néodyme ne peut être connecté à un oxygène pontant appartenant à deux atomes de silicium (cas a) si l'on considère que les distances Si-O sont les mêmes que dans les verres silicatés. En effet, dans le cas a, l'oxygène est alors surchargé (overbonded) car sa valence totale est alors supérieure à deux [Caurant *et al.*, 2009].

En revanche, si l'on impose une valence totale de deux, en gardant le néodyme relié à un atome d'oxygène pontant appartenant à deux atomes de silicium, alors il devient nécessaire d'allonger la distance Si-O jusqu'à environ 1,72 Å. Cette configuration est présentée sur la Figure 13 b.

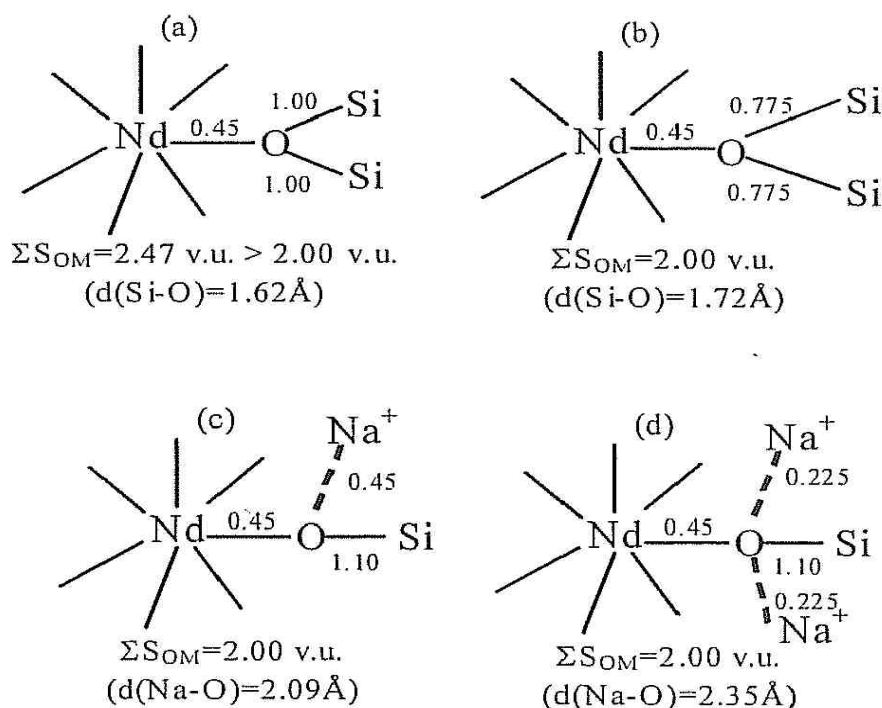


Figure 13. Représentation schématique de la connectivité entre un polyèdre de NdO_7 et : a) deux atomes de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un atome d'oxygène pontant (BO), (b) deux atomes de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un BO et avec une distance Si-O satisfaisant les règles de stabilité de Pauling, (c) un ion sodium et un atome de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un NBO, (d) deux ions sodium et un atome de silicium appartenant au réseau silicaté, à travers un NBO. Les valeurs indiquées à côté des liaisons correspondent aux valences de liaison, d'après [Caurant *et al.*, 2009].

Ainsi, d'après la théorie de la liaison de valence, il est peu probable d'avoir un atome d'oxygène pontant à proximité d'un ion néodyme. L'ion néodyme serait alors entouré d'atomes d'oxygène non-pontants. Dans ce cas, pour satisfaire les règles de stabilité de Pauling, il est nécessaire de rajouter d'autres ions à proximité pour obtenir une valence totale

de 2. Ceci est représenté sur la Figure 13 c et d. Suivant la distance de la liaison Na-O, un voire deux ions sodium sont nécessaires pour satisfaire la règle de Pauling.

Tous les critères proposent ainsi un rôle de modificateur de réseau pour les terres rares bien qu'ils restent assez élevés par rapport aux valeurs obtenues pour les modificateurs classiques Na^+ et Ca^{2+} .

1.2.b. *Formation de verres avec terre rare*

Dans des verres très simples, l'ajout d'ions de terre rare est plutôt délicat, notamment du fait de la force de champ relativement élevée des terres rares (Figure 15).

-Verres silicatés

La silice pure et les oxydes de terres rares possèdent des températures de fusion très élevées qui rendent l'élaboration de verres riches en terres rares très difficile. De plus, les terres rares sont difficilement solubles dans la silice comme le montre le diagramme de phase binaire proposé en Figure 14.

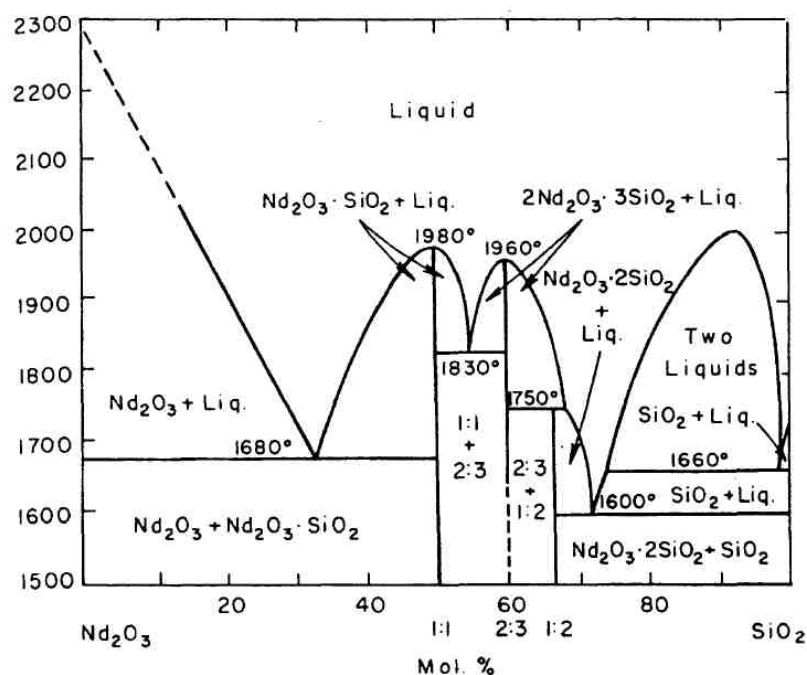


Figure 14. Diagramme binaire SiO_2 - Nd_2O_3

L'ajout de quelques ppm de terres rares conduit à la formation de clusters [Sen et Stebbins, 1995], [Sen, 2000]. 300 ppm de Nd_2O_3 au sein de SiO_2 suffisent à former des clusters de terres rares par exemple [Sen et Stebbins, 1995]. Cette clusterisation est notamment expliquée par la grande force de champ des ions terres rares et de leur tendance à vouloir être entourés d'atomes d'oxygène non-pontants.

Globalement les coordinences des ions terres rares dans les matrices de silice vitreuse sont très faibles. La structure de la silice vitreuse étant très rigide, la coordinence des ions terres rares n'est pas satisfaite, cela engendre la tendance pour les terres rares à former des clusters pour partager leurs oxygènes non-pontants (dynamique moléculaire) [Du et Cormack, 2005].

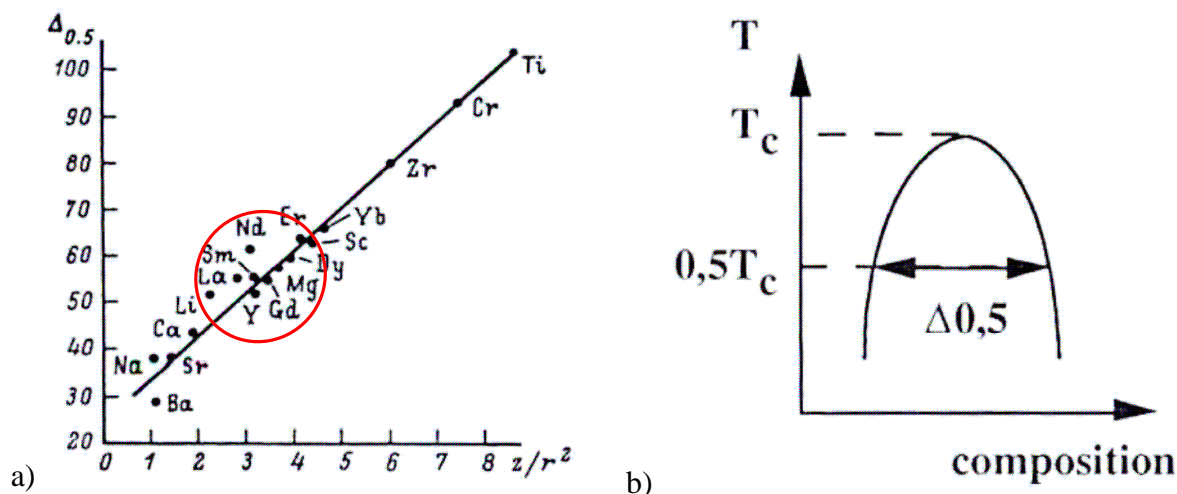


Figure 15. a) Dépendance de la largeur de la région d'immiscibilité $\Delta 0,5$ avec la force de champ du cation dans le système $\text{SiO}_2\text{-R}_n\text{O}_m$. b) Paramètres du dôme de démixtion

Pour les solubiliser, il donc est nécessaire d'incorporer des codopants (oxyde de phosphate ou d'aluminium) qui forment une couche de solvation autour des ions terres rares (terres rares solubles dans ces oxydes). Ceci conduit à un effet de déclusterisation, et il est ainsi possible d'introduire plus de terres rares sans modifier les propriétés optiques de la terre rare au sein de sa matrice.

-Verres boratés

Peu de travaux existent sur les verres binaires borate- terres rares du fait de la préparation des verres qui est délicate : la région de formation de verre est en effet très limitée.

Néanmoins, des études par spectroscopies infrarouge et Raman ont été effectuées sur ce type de verre [Terashima *et al.*, 1997], [Chakraborty *et al.*, 1984]. Elles portaient sur des verres dans la zone de composition $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-3B}_2\text{O}_3$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm) car c'est uniquement dans cette région qu'il est possible de former des verres homogènes avec les ions terres rares. Cette composition correspond au métaborate de terre rare. La structure vitreuse proche de cette composition est similaire à l'homologue cristallin. Une représentation schématique du cristal métaborate de lanthanide (LnB_3O_6) est montrée en Figure 16. Cette structure est constituée de chaînes d'unités trigonales BO_3 et tétraédriques BO_4 . Il y a deux fois plus d'unités trigonales que d'unités tétraédriques. Elles sont connectées grâce aux ions

lanthanides (qui sont de coordinence 10). Les terres rares ont une incidence non négligeable sur la structure car les unités boroxols ne sont plus présentes ici.

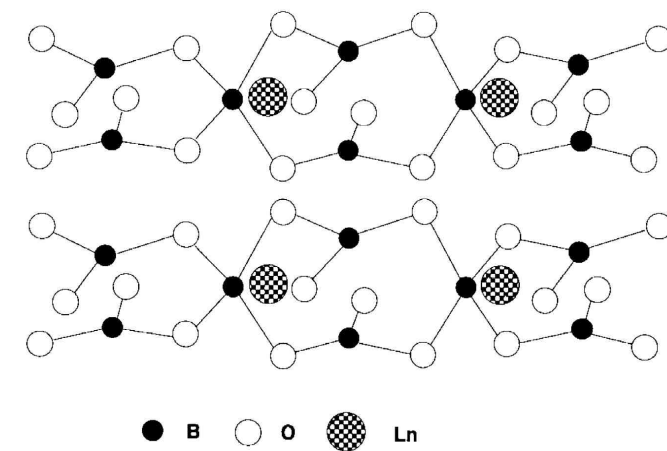


Figure 16. Structure des cristaux métaborates de lanthanides, d'après [Pakhomov *et al.*, 1972]

Il est à noter que ce verre n'est pas réalisable avec tous les ions terres rares : les systèmes boratés avec des ions europium, gadolinium ou holmium (avec un petit rayon ionique) forment difficilement un verre et dévitrifient en orthoborate (LnBO_3) [Chakraborty *et al.*, 1985].

Il a par ailleurs été montré que lorsque la quantité de La_2O_3 est faible, l'ion lanthane s'insère entre les larges unités boratées et la structure locale de l'ion La^{3+} est plutôt distordue. Lorsque le pourcentage de La_2O_3 augmente, l'ion lanthane est entouré par de plus petites unités anioniques et la structure locale de l'ion semble mieux organisée. L'ajout d'atome de lanthane provoque la rupture des chaînes boratées en de plus petites unités [Kajinami *et al.*, 2006].

1.2.c. Structure des verres sodiques avec terres rares

-Dans les verres boratés : changement de coordinence des atomes de bore

L'ajout de modificateurs au sein des verres boratés facilite la formation de verres avec des oxydes de terres rares et élargit fortement le domaine de formation des verres.

L'ajout progressif de Nd_2O_3 dans la matrice $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ semble provoquer la diminution du nombre de groupements boroxols et donc la conversion de BO_3 en unités BO_4 [Culea *et al.*, 2001]. Ce comportement suggère un caractère modificateur de réseau pour les ions néodymes III.

Une autre étude, sur un système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$, montre que l'ajout de La_2O_3 provoque une diminution de la proportion de BO_4 , ce qui implique une augmentation de la quantité des BO_3 et la formation d'un réseau moins interconnecté [Dyamant *et al.*, 2008]. Ce comportement caractérise également un rôle de modificateur de réseau selon Dyamant *et al.*

-Dans les verres silicatés : création d'oxygène non-pontant

L'ajout d'un cation au sein du réseau vitreux engendre des changements locaux au niveau de la distribution des atomes d'oxygène non-pontants et pontants [Bonamartini Corradi *et al.*, 2005]. L'addition d'un ion modificateur augmente les quantités d'atomes d'oxygène non-pontants ce qui conduit à une dépolymérisation du réseau vitreux. Les atomes d'oxygène pontants et non-pontants peuvent être distingués et quantifiés de manière plus ou moins précise par XPS [Smets et Krol, 1984], Raman [Krol et Smets, 1984] et RMN de ^{17}O [Lee et Stebbins, 2009]. Dans $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$, la dynamique moléculaire montre que l'ion lanthane se comporte comme un modificateur car il augmente la quantité d'atomes d'oxygène non-pontants [Park *et al.*, 2002]. Toutefois, le choix des modèles de potentiel est un facteur déterminant pour l'issue de la dynamique moléculaire, l'utilisation de potentiels divers ne conduisant pas toujours au même résultat [Park *et al.*, 2002].

Par ailleurs, l'environnement Na/NBO est plus flexible que le réseau silicaté, il permet ainsi à l'ion terre rare d'adopter sa configuration optimale.

Deux types d'introduction des ions terres rares sont particulièrement étudiés au sein des matrices silicatées : l'ajout des oxydes correspondants sur la composition globale ou la substitution de $3\text{Na}_2\text{O}$ par $1\text{La}_2\text{O}_3$ par exemple. Cette dernière substitution suppose qu'un ion La^{3+} est équivalent à trois ions Na^+ , c'est-à-dire que le comportement des ions La^{3+} est assimilable à celui de trois Na^+ (même charge et même nombre d'oxygènes non-pontants).

En effet, pour la substitution de $3\text{Na}_2\text{O}$ par $1\text{La}_2\text{O}_3$, il est attendu, en théorie, un ratio NBO/T (rapport du nombre d'atomes d'oxygène non-pontants par tétraèdre de silicium) constant si l'ion lanthane (chargé 3+) se comporte comme trois ions sodium.

L'ajout d'oxyde de terre rare sur la composition totale engendre la formation d'atomes d'oxygène non-pontants [Schaller *et al.*, 1999]. En effet, les contributions associées aux unités Q^2 deviennent plus importantes au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en oxyde de lanthane. De plus, une contribution est également associée à des $\text{Q}^3\text{-La}$, c'est-à-dire un Q^3 où l'ion sodium est remplacé par un ion lanthane : cette contribution se distingue des Q^3 'classiques' car le remplacement de Na par La engendre une augmentation de la force de champ du cation et donc un décalage vers les plus petits nombres d'onde en spectroscopie Raman. En outre, la température de transition vitreuse (T_g) augmente même lorsque le ratio NBO/T augmente [Branda *et al.*, 1981], [Buri *et al.*, 1982], [Coon et Shelby, 1994]. Ce même comportement a déjà été observé avec CaO. Tout ceci est dû à la plus grande force de la liaison La-O par rapport à la liaison Na-O [Branda *et al.*, 1981], [Buri *et al.*, 1982].

Expérimentalement, lors de l'ajout de $1\text{La}_2\text{O}_3$ au détriment de $3\text{Na}_2\text{O}$, Schaller *et al.* [Schaller *et al.*, 1999] observent en Raman l'apparition de nouvelles contributions pour des nombres d'onde plus faibles qui traduit l'existence d'unités Q^n avec des n plus petits. En revanche, la RMN MAS de ^{29}Si dévoile par déconvolution une proportion d'entités Q^4 qui devient plus importante au détriment des entités Q^3 . Les spectres Raman et RMN MAS de ^{29}Si de cette série verrière sont reproduits en Figure 17.

D'après les déconvolutions des spectres de RMN, Schaller en déduit que le ratio NBO/T diminue au fur et à mesure de la substitution de $3\text{Na}_2\text{O}$ par $1\text{La}_2\text{O}_3$. L'ion lanthane ne forme pas autant d'oxygènes non-pontants que trois ions sodium. Pour lui, deux scénarios plausibles peuvent conduire à ce résultat :

- soit une certaine quantité des atomes d'oxygène liés aux Si et La ne se comporterait pas comme des oxygènes non-pontants mais plutôt comme des oxygènes pontants.

- soit que certains atomes d'oxygène liés à des ions lanthane ne soient pas liés à des atomes de silicium. Dans ce cas, une partie des La_2O_3 introduite est isolée dans le réseau silicaté : il y aurait alors des atomes d'oxygène dits libres. Les ions lanthane associés à ces oxygènes libres ne modifieraient pas le réseau, ce qui expliquerait que le ratio NBO/T soit plus faible qu'attendu. Ceci traduirait l'existence d'hétérogénéités.

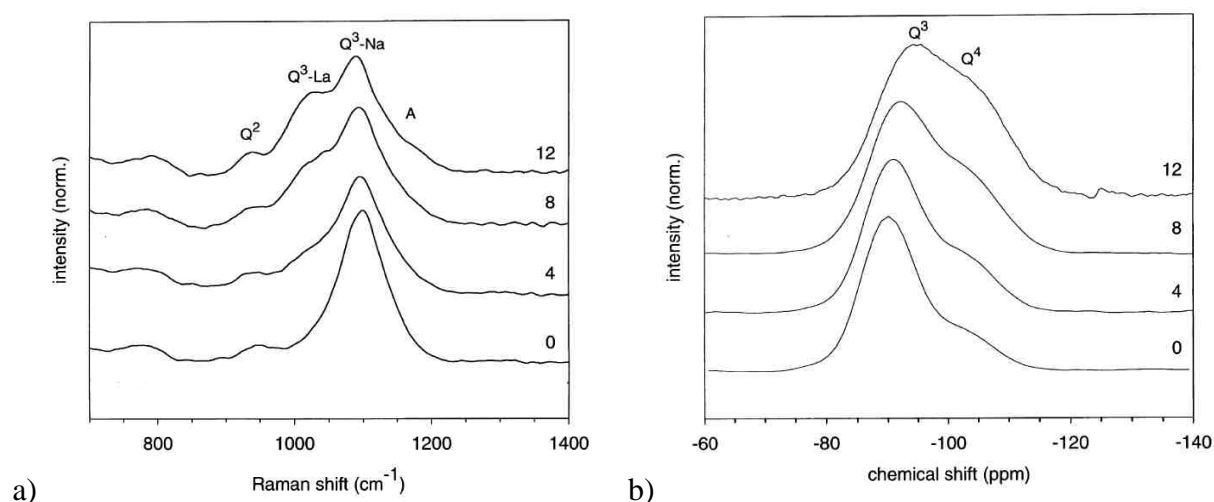


Figure 17. a) Spectres Raman (zone des hautes fréquences) et b) Spectres de RMN MAS de ²⁹Si d'une série de verres simples (Si-Na-La) qui possèdent un NBO/T théorique constant ($3\text{Na}_2\text{O} = 1\text{La}_2\text{O}_3$), le chiffre inscrit à droite 'x' correspond au pourcentage molaire de Na_2O substitué par $x/3$ mol de La_2O_3 , d'après [Schaller et al., 1999]

De nombreuses données suggèrent une distribution non-homogène des modificateurs de réseau [Greaves *et al.*, 1991], [Gaskell *et al.*, 1991], [Brown Jr *et al.*, 1995] qui mènent à une clusterisation (domaine avec O^{2-} libre (non lié à des tétraèdres formateurs de réseau)). Si ce phénomène est mal connu, il est néanmoins supposé être accentué pour les cations qui possèdent une force de champ élevée (comme les ions terres rares par rapport aux ions sodium). Les preuves de l'existence de ces ions libres sont faibles et limitées, la plupart du temps ces ions sont ignorés.

Beaucoup de modélisations par dynamique moléculaire ont été réalisées sur ces genres de systèmes. Les résultats sont en accord avec ce qui a été obtenu expérimentalement [Park *et al.*, 2002], [Du et Cormack, 2005], [Bonamartini Corradi *et al.*, 2005]. Les distances TR-O et la coordinence augmentent avec le pourcentage de Na_2O introduit, ce qui est confirmé par

EXAFS [Marcus *et al.*, 1991]. Une création d'entités ' Q^3 -La' est également supposée par RMN ^{29}Si , Raman [Schaller *et al.*, 1999] et par dynamique moléculaire [Park *et al.*, 2002].

-Dans les verres borosilicatés : changement de coordinence des atomes de bore et création d'atomes d'oxygène non-pontants

Peu d'études introduisant des oxydes de terres rares dans ces verres existent. La plupart du temps, de l'oxyde d'aluminium est ajouté or cet ajout n'est pas anodin puisqu'il facilite la dissolution des ions terres rares au sein de la matrice vitreuse, il n'en sera pas fait mention ici. Néanmoins, d'après Li *et al.*, l'introduction d'oxyde de terres rares dans des verres borosilicatés peralcalins ou peralumineux augmenterait la taille des hétérogénéités du système [Li *et al.*, 2001 a, b, c]. Il y aurait alors une phase boratée (contenant les ions terres rares) et une phase silicatée. Les terres rares favoriseraient alors la formation d'une structure de métaborate de terre rare [Li *et al.*, 2001 b, c].

Une étude a été menée par Duddridge avec des ions lanthane [Duddridge *et al.*, 2003]. Elle associe différentes techniques et montre qu'avec l'ajout de La_2O_3 , la proportion de BO_4 diminue. Duddridge suppose alors que les oxygènes provenant des modificateurs forment des unités $[\text{BO}_4]^-$ et $[\text{LaO}_n]^-$. Il y a compétition entre la formation des deux unités. En RMN MAS de ^{29}Si , il tient compte de la contribution des ions lanthane en mettant en jeu une entité $Q^4(\text{La})$ (Si-O-La) vers -88 ppm. Cette contribution semble dominante par rapport à celle de Q^3 et de $Q^4(\text{B})$ au-delà de 7% molaire en La_2O_3 .

Divers travaux ont été effectués afin de déterminer l'environnement des terres rares dans ce type de verre. L'absorption du néodyme permet d'obtenir des informations sur la structure de ce système [Gatterer *et al.*, 1998]. Par exemple dans un système avec 60% molaire de SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 dopé par 1%mol Nd_2O_3 , l'environnement du néodyme est majoritairement silicaté.

Dans un verre dopé par des ions europium III, ayant pour paramètres $R=0,5$ et $K=0,5$ (i.e. une composition relativement boratée - $0,01\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($25\text{Na}_2\text{O}$ - $50\text{B}_2\text{O}_3$ - 25SiO_2)), il a été montré que deux distributions de sites existent : un plutôt silicaté et un autre plutôt boraté [Pucker *et al.*, 1996]. Le fait que les ions europium soient présents dans la phase silicatée est une preuve importante de la présence des ions sodium dans zone riche en silice, ce qui est en accord avec Bunker [Bunker *et al.*, 1990] qui corrige le modèle de Dell et Bray [Dell *et al.*, 1983] en précisant que les ions sodium, avant $R=0,5$, ne sont pas uniquement compensateurs des atomes de bore.

La structure des verres ayant été décrite et l'état de l'art présenté sur le rôle des terres rares au sein de la structure vitreuse, nous pouvons à présent détailler ce qui se passe lorsque le verre est corrodé par l'eau. Dans un premier temps les différents mécanismes et cinétiques d'altération vont être rappelés, puis, l'influence de la composition sur ces phénomènes va être

rappelée. Enfin, dans une dernière partie, la structure et la morphologie des couches de verres simples altérés vont être explicitées.

II. ALTERATION DES VERRES PAR L'EAU

Aux premiers temps de l'altération, le verre s'hydrate, c'est-à-dire que l'eau moléculaire s'insère à travers les espaces vides entre les oxygènes de la structure [Bunker, 1994]. La diffusion moléculaire est alors contrôlée par les contraintes stériques imposées par les vides de la structure. Le diamètre cinétique de l'eau est de 0,28 nm.

Pour les silicates, la taille des vides est déterminée par la distribution des anneaux dans la structure. Pour les verres complexes, les cations modificateurs comme les ions sodium, peuvent déformer le réseau et modifier la progression de l'eau moléculaire. D'après la Figure 18, la diffusion de l'eau moléculaire se produit surtout lorsque les anneaux silicatés sont grands, sinon c'est l'hydrolyse des liaisons qui devient prédominante et permet alors la diffusion de l'eau au sein du réseau vitreux.

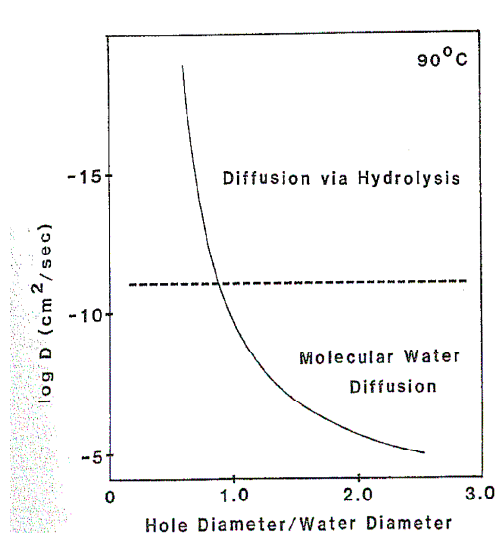


Figure 18. Coefficient de diffusion de l'eau à 90°C à travers des structures silicatées en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique de l'eau moléculaire, d'après [Bunker, 1994]

Par la suite, différents mécanismes chimiques concourent lors de l'altération du verre par l'eau. Ils interviennent simultanément mais sont plus ou moins prépondérants au cours du temps et des conditions d'altération.

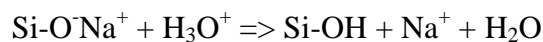
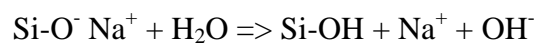
II.1. MECANISMES CHIMIQUES D'ALTERATION

Les principaux mécanismes chimiques de dissolution sont l'interdiffusion, l'hydrolyse et la condensation-précipitation.

II.1.a. Interdiffusion / échange d'ions

L'eau réagit avec la surface des verres silicatés pour former une couche de silice hydratée. Si le verre contient des ions alcalins (comme Na^+), l'hydratation est précédée par l'échange d'ions entre l'hydrogène (ou l'ion hydronium H_3O^+) provenant de l'eau et les ions alcalins du verre [Rana et Douglas, 1961 a], [Doremus, 1975]. Cette étape ne peut avoir lieu sur de la silice amorphe car cette dernière est exempte de cations modificateurs.

Les ions mobiles (alcalins, Na^+ le plus souvent) du verre sont libérés du réseau silicaté, la matrice globale restant intacte. Cette réaction est sélective puisqu'il y a seulement les cations modificateurs du réseau vitreux qui sont ainsi libérés du fait de leur faible force de liaison au sein du réseau. Ces cations s'échangent avec les protons de la solution (H^+ ou H_3O^+) : c'est l'interdiffusion :



Cette réaction n'est pas favorisée en milieu basique car OH^- est présent du côté droit de l'équation, en revanche elle est favorisée en milieu acide (H_3O^+). Cette réaction provoque une hausse du pH.

L'échange d'ions peut être associé à une constante d'équilibre $K = \frac{[\text{Si-OH}][\text{Na}^+]}{[\text{Si-O}^- \text{Na}^+][\text{H}^+]}$ qui fait intervenir le site d'échange ($\text{Si-O}^- \text{Na}^+$) et la distribution de charge électronique [Bunker, 1994]. Ces sites étant dépendants de leur nature, la composition du verre (et probablement la structure) est directement liée à l'interdiffusion.

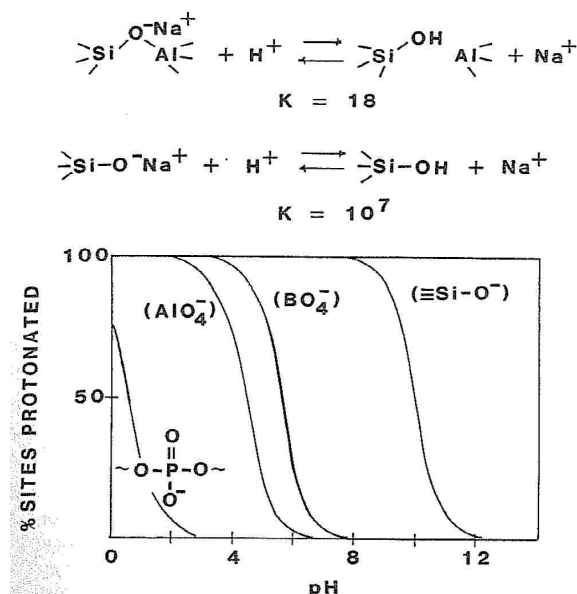


Figure 19. Echange d'ions entre les ions sodium et les protons sur différentes structures anioniques dans le verre en fonction du pH, d'après [Bunker et al., 1986]

Par exemple, sur la Figure 19, l'échange d'ions pour un groupement silanol (Si-O^-) est très faible au-delà de pH12 alors qu'il est total à pH8. En comparaison, le groupement BO_4^- nécessite un pH de 4 pour que l'échange d'ions soit total.

Dans les premiers temps, il a été montré que lorsque un verre sodo-calcique silicaté réagit avec de l'eau, la vitesse d'altération (ou d'extraction des alcalins) est fonction de la racine carrée du temps ce qui caractérise un processus contrôlé par la diffusion [Rana et Douglas, 1961 a].

Une augmentation de la surface réactive du verre en contact avec la solution est aussi mentionnée lors de cette étape. Ceci est lié au départ des alcalins laissant la silice avec des pores hydratés. Plus le verre a une concentration en SiO_2 faible, plus la surface augmentera de façon importante lors de cette étape.

Dans les verres borosilicatés, il a été montré par modélisation *ab initio* que suivant le rôle que possède l'ion sodium (modificateur de réseau ou compensateur d'un atome de bore tétracoordinné), l'interdiffusion ne provoque pas les mêmes effets au sein de la structure vitreuse [Geneste *et al.*, 2006]. En effet, si le cation sodium agit en tant que modificateur, l'ion hydronium serait alors dissocié en une molécule d'eau et un proton H^+ , un groupe silanol neutre serait alors créé. La dissociation aurait lieu sans engendrer de modifications structurales : la connectivité du verre et la coordinence des atomes de bore seraient inchangées. L'interdiffusion ne provoquerait donc pas de rupture du réseau.

En revanche si l'ion sodium est compensateur d'un atome de bore tétraédrique, l'ion hydronium se dissocierait toujours en un proton et une molécule d'eau mais cette fois il y aurait rupture d'une liaison pontante liée à l'atome de bore (B^{IV}). Deux cas peuvent alors se présenter :

-l'atome de bore tétracoordinné est lié à Si ou un autre atome de bore tétracoordinné : la rupture d'une liaison pontante liée à l'atome de bore B^{IV} engendrerait la création d'un atome de bore tricoordinné et d'un groupe hydroxyl. L'interdiffusion provoquerait alors une rupture du réseau vitreux comme décrit ci-dessous :

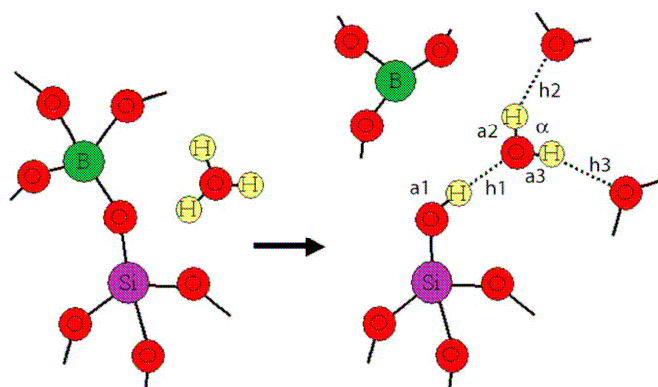
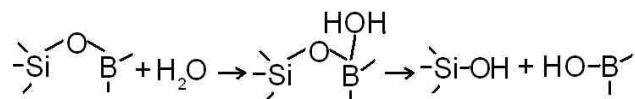


Figure 20. Configuration obtenue après un échange ionique entre H_3O^+ et Na^+ lorsque Na^+ compense un atome de bore tétracoordinné lié à Si, d'après [Geneste *et al.*, 2006]

L'attaque nucléophile sur les sites boratés nécessite une expansion de nombre de la coordinence des atomes de bore pour permettre la formation de la liaison B-OH. Les atomes de bore trigonaux peuvent facilement former des atomes de bore tétraédriques et sont plus sensibles à une attaque nucléophile. Les sites tétraédriques sont anioniques et ont déjà leur coordinence saturée et sont plus résistants à l'attaque nucléophile :



Les études de dissolution montrent que les liaisons Si-O-B impliquant des atomes de bore tétraédriques sont presque aussi résistantes à l'hydrolyse que les liaisons Si-O-Si et que l'hydrolyse de telles liaisons implique des attaques nucléophiles sur Si plutôt que sur B [Bunker *et al.*, 1986].

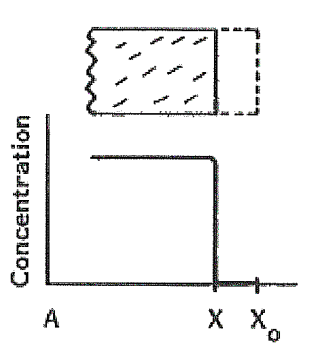


Figure 21. Dissolution congruente par simple dissociation ou par réaction chimique avec le solvant, d'après [White, 1992]

L'hydrolyse des liaisons Si-O-Si est promue dans les verres Si-Na qui ont un pourcentage d'alcalin (et donc d'oxygènes non-pontants) important et dans des solutions à pH élevé. Pour les verres B-Na, l'hydrolyse est inhibée par l'addition d'atomes de bore tétracoordinnés et est promue par les acides et les bases [Bunker *et al.*, 1986]. Si-O-Si est plus résistant à l'hydrolyse que B-O-B et la réactivité de Si-O-B est intermédiaire entre Si-O-Si et B-O-B.

L'hydrolyse est parfois synonyme de dissolution congruente, ce qui implique que les espèces du verre se dissolvent à la même vitesse (et même stœchiométrie). Aucune couche passivante n'est alors formée (Figure 21).

II.1.c. Compétition interdiffusion/ hydrolyse

La réaction des verres alcalino-silicatés avec l'eau est expliquée comme la combinaison de deux processus indépendants [Grambow, 1992] : l'interdiffusion qui extrait sélectivement les alcalins de la structure vitreuse et la dissolution de la matrice vitreuse elle-même. La première réaction montre une dépendance en racine carrée du temps (qui caractérise une diffusion) tandis que la cinétique de la seconde est proportionnelle au temps (ce qui caractérise la prédominance de la dissolution de la matrice vitreuse). Cette compétition entre ces deux phénomènes est schématisée sur la Figure 22.

A l'instant initial, la vitesse de l'interdiffusion est en théorie infinie ($\lim_{t \rightarrow 0} (\alpha\sqrt{t}) = +\infty$), l'interdiffusion est alors prédominante. En pratique, la vitesse de l'interdiffusion n'est pas infinie à l'instant initial car elle dépend aussi de la vitesse d'échange d'un Na modificateur.

Puis au fur et à mesure du temps, elle diminue ($f(t)=t^{1/2}$) et devient égale à la vitesse d'hydrolyse. L'hydrolyse devient alors prépondérante. Le temps de passage entre les deux mécanismes dépend de la température et de la composition du verre [Rana et Douglas, 1961 b].

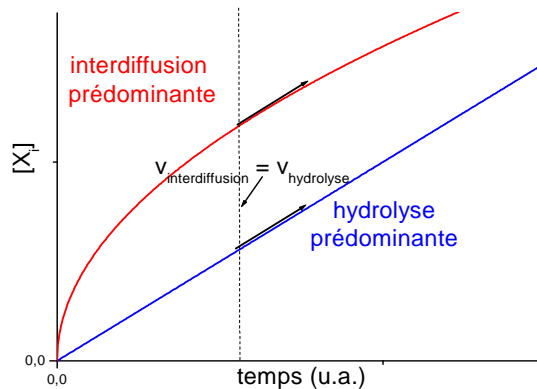


Figure 22. Compétition entre hydrolyse et interdiffusion

II.1.d. Formation de produits d'altération

La formation de produits d'altération dépend de la composition du verre et comprend d'une part la formation d'une couche d'altération et/ou, d'autre part, la précipitation de phases secondaires. Elle se produit suite à l'augmentation des concentrations en solution des différentes espèces hydrolysées. La vitesse d'altération chute fortement et la dissolution est alors incongruente. Il y a rétroaction des éléments solubilisés due soit à de l'adsorption, soit au redépôt des espèces en solution [Jantzen, 1992].

Deux mécanismes de formation de la couche d'altération sont proposés selon l'élément : l'une est la réaction de condensation qui permet une recombinaison *in situ* des éléments les moins solubles (Si par exemple) ; l'autre est la précipitation de phases secondaires.

- Formation de la couche d'altération

Les éléments constitutifs du verre peuvent être classés dans trois groupes en fonction de leur comportement vis-à-vis de la couche d'altération [Godon *et al.*, 2004] :

- **mobiles**, c'est-à-dire qu'ils ne sont pratiquement pas retenus dans la couche d'altération, c'est le cas des alcalins (Na^+ , Li^+) et du bore par exemple
- **intermédiaires** : ils sont alors partiellement retenus, c'est le cas notamment du calcium, du silicium et de l'aluminium
- **retenus** quasi-intégralement comme le zirconium, les terres rares, les actinides.

Globalement, la couche d'altération est majoritairement constituée de silice (cation majoritaire dans le verre initial). Il est important de noter que cette couche n'est pas le verre seulement appauvri en éléments mobiles. En effet, des altérations de verres dans de l'eau enrichie en ^{17}O ont été menées par Bunker *et al* [Bunker *et al.*, 1988]. Elles montrent clairement que le verre réagit avec l'eau car il est ainsi possible d'obtenir les signatures des différents sites de la couche d'altération par RMN de ^{17}O (le verre étant non enrichi en ^{17}O).

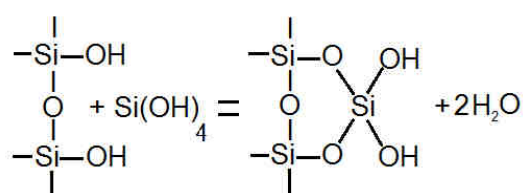
Les groupements silanols (Si-OH créés précédemment par hydrolyse) présentent une forte tendance à se condenser les uns aux autres, reformant des liaisons Si-O-Si et promouvant ainsi la repolymérisation du réseau de telle sorte qu'il y ait un maximum de liaisons siloxanes (Si-O-Si) et un minimum de groupes Si-OH non condensés. La couche non cristalline ainsi formée est appelée gel. Ce gel est amorphe, poreux et hydraté.

Le mécanisme actuellement le plus probable pour la réaction de condensation induit l'attaque d'un silanol déprotoné (nucléophile) sur une espèce silicatée neutre [Brinker, 1988] :

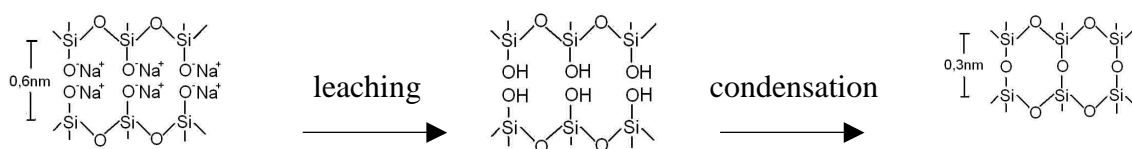


La réaction 'dépend' du point isoélectrique de la silice où la surface des silanols peut être déprotonée suivant leur acidité. L'acidité des silanols dépend des autres substituants sur le silicium. La vitesse de condensation est maximale dans des solutions près des pH neutres où des quantités suffisantes de silanols protonés et déprotonés existent. La vitesse minimale est observée près du point isoélectrique.

Ce phénomène se produit lorsque le système se trouve dans des conditions d'équilibre chimique local (sans que la solution soit sursaturée) : les groupements $\text{Si}(\text{OH})_4$ se condensent à la surface du solide hydraté qui possède des groupements OH : il y a donc dépôt de silice [Iler, 1985] :



Une conséquence ultime de la repolymérisation du réseau est le développement de tensions importantes dans les couches altérées, menant à la craquelure et à l'écaillage de ces dernières [Bunker *et al.*, 1988]. Le processus de repolymérisation reporté ici peut contribuer à la production de fortes tensions dues à la contraction de volume du réseau après relâchement sélectif :



La repolymérisation mène à la formation de structure d'agrégats colloïdaux qui peuvent diminuer la tenue mécanique du verre et modifient les autres propriétés physiques comme le module élastique.

- Précipitation de phases secondaires

La précipitation de phases secondaires se produit lorsque la saturation de la solution est atteinte, c'est-à-dire que la pellicule se forme en équilibre avec la solution.

Il y a réaction entre le solide et le liquide pour former une nouvelle phase d'une composition différente. Les concentrations à saturation des espèces dissoutes ne sont pas dans les mêmes proportions que dans le solide. Dans tous les cas, il y a des produits de réactions moins solubles qui peuvent s'accumuler à la surface pour former une couche plus ou moins passivante.

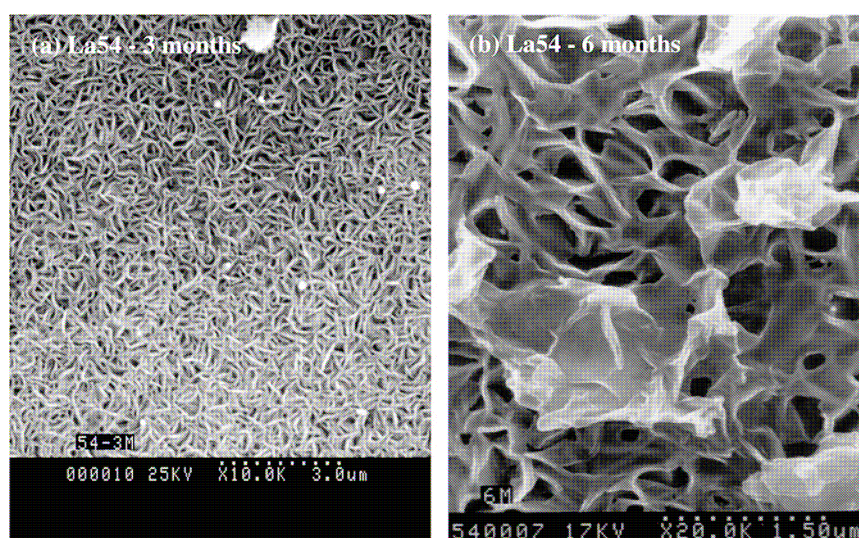


Figure 23. Photographie MEB d'une surface de verre altéré recouverte de phyllosilicates [Valle et al., 2010]

Le plus souvent les précipités cristallisés sont observés lorsque le verre possède de l'oxyde d'aluminium. En effet, ces précipités sont la plupart du temps des phyllosilicates (constitués à base d'aluminium et de silicium).

Les phyllosilicates (Figure 23) possèdent une structure en feuillets. Parmi, les phyllosilicates, différentes familles existent : les smectites, les saponites, sépiolites...

Sous certaines conditions, des zéolites peuvent apparaître. Ce sont des aluminosilicates hydratés de cations alcalins et alcalino-terreux. Leur formation nécessite des pH plutôt alcalins (pH supérieurs à 10,5) et ils peuvent être à l'origine de reprises d'altération [Ribet et al., 2004].

Par ailleurs, la température a un effet non négligeable sur les phénomènes de précipitations : en effet, au-delà de 100°C, certaines phases peuvent cristalliser mais elles ne

sont pas représentatives des conditions de stockage car leur température d'apparition est trop élevée [Godon *et al.*, 2004].

II.2. CINETIQUES

Différents régimes cinétiques d'altération ont été observés, pour chacun d'entre eux il y a un mécanisme prépondérant qui est résumé sur la Figure 24.

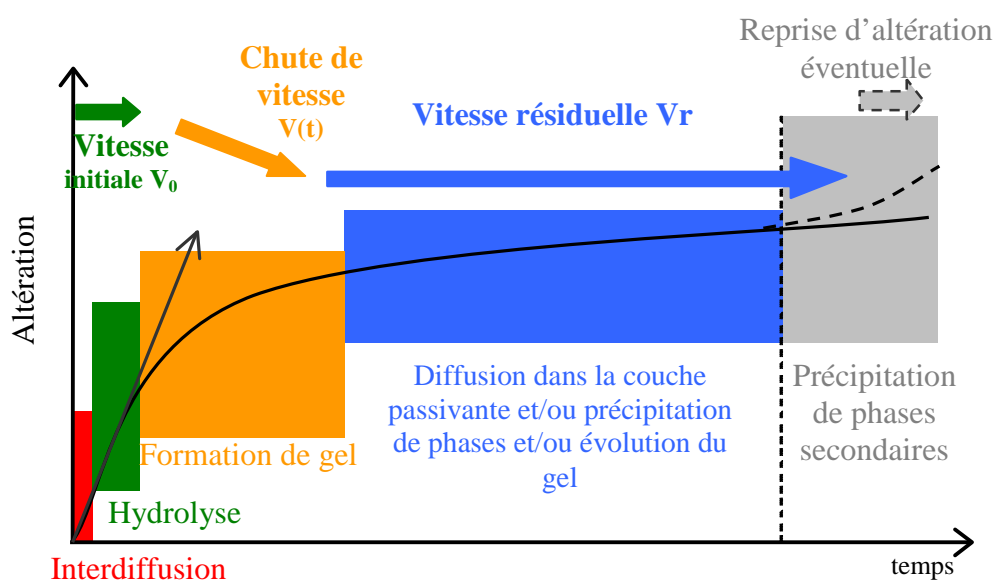


Figure 24. Les différentes cinétiques du verre borosilicaté en milieu aqueux déterminées par un mécanisme prépondérant

II.2.a. Vitesse initiale de dissolution (V_0)

La vitesse initiale de dissolution V_0 correspond à la vitesse maximale d'hydrolyse du réseau silicaté. Pour que la vitesse soit maximale, il est nécessaire de se trouver dans des conditions fortement diluées (soit des temps courts, soit un rapport S/V très faible) afin d'éviter la rétroaction des produits d'altération (le redépôt des espèces passées en solution). Cette vitesse est caractérisée principalement par le mécanisme d'hydrolyse même si aux temps courts, l'interdiffusion peut être prédominante. Le V_0 dépend principalement du pH, de la température, de la composition et de la structure du verre ainsi que de la force ionique de la solution lixivante.

Pour pouvoir l'étudier, il est nécessaire de se placer en conditions de fort renouvellement ou d'extrême dilution [Jégou, 1998].

II.2.b. Chute de vitesse

Au cours de l'altération, la vitesse d'altération diminue : c'est la chute de vitesse. Elle correspond au développement d'une couche hydratée appelée gel, le mécanisme prédominant est alors la condensation. Le système s'approche de la saturation de la solution : il y a diminution de la vitesse d'hydrolyse associée à une hausse des concentrations en solution des différentes espèces (effets d'affinité) et formation d'un gel (barrière diffusive entre le verre et la solution). Le gel peut être une couche d'altération plus ou moins passivante.

Pour l'étudier, il faut se placer en conditions statiques sans renouvellement de solution.

II.2.c. Vitesse résiduelle

La vitesse résiduelle est atteinte rapidement lorsque le rapport S/V (surface de verre sur volume de solution altérante) est très élevé. L'équilibre dynamique de la couche hydratée est atteint. La dissolution de la couche hydratée (pour former le gel ou des phases cristallisées) compense sa formation par hydratation du verre [Monographie, 2010]. Ce régime de vitesse amène à une vitesse d'altération du verre plus ou moins constante (qui peut être très faible, environ quatre ordres de grandeur inférieure par rapport à la vitesse initiale de dissolution pour le verre SON 68 à 90°C).

II.2.d. Reprise d'altération

Dans certaines conditions (changement brutal d'un équilibre par exemple), une reprise d'altération peut parfois être observée. Elle est favorisée en présence de pH très fortement basiques et correspond à une hausse brutale de la vitesse d'altération associée à la précipitation massive et rapide de phases secondaires spécifiques (zéolites).

II.3. DE LA SILICE AU VERRE BOROSILICATE – EFFET DE COMPOSITION

II.3.a. Les verres silicatés

La silice pure, amorphe, est très résistante à l'altération aqueuse. En effet, elle est constituée d'unités de silice Q^4 qui sont très difficiles à rompre. D'autre part, la connectivité élevée du silicium rend le réseau rigide et donc peu favorable à la création d'un intermédiaire pentacoordinné. D'ailleurs, du fait du manque de cations modificateurs, l'interdiffusion ne se produit pas, et en l'absence d'ouverture d'anneaux silicatés par hydrolyse, l'hydratation de la silice est négligeable. Néanmoins, lorsque le pH est élevé, la vitesse de dissolution augmente du fait de la concentration en OH^- plus importante et de la solubilité de la silice qui devient plus élevée à ces pH (formation d'anions silicatés) [Bunker *et al.*, 1986].

En général, l'hydrolyse du réseau est plus rapide quand des atomes d'oxygène non-pontants sont présents, c'est-à-dire lorsque le verre silicaté contient des ions alcalins. L'ajout

d'alcalins comme l'ion sodium engendre la création d'entités Q^n ($n=0-3$) qui possèdent des liaisons $Si-O^-Na^+$ facilement hydrolysables. La réactivité des sites suit la tendance suivante : $Q^1 > Q^2 > Q^3 > Q^4$ (avec Q^n qui correspond au nombre n d'oxygène pontant par tétraèdre de Si). Plus il y a d'ions alcalins dans le verre, plus il y a d'unités Q^n avec des n petits et donc, plus vite le verre s'altère [Bunker *et al.*, 1986]. Plus n est petit et plus le site est hydrolysable et suffisamment 'souple' pour créer l'intermédiaire pentacoordinné. Sauf dans les solutions à très hauts pH (très basiques), le réseau silicaté se dissout à une vitesse inférieure à celle de la pénétration de l'eau, de ce fait, une fine couche hydratée et appauvrie en alcalin peut se former.

La nature du modificateur a également une incidence sur les vitesses d'altération : plus le rapport charge/rayon ionique est petit et plus le verre sera réactif. L'ajout de CaO augmente considérablement la résistance du verre par rapport à Na_2O . Ceci est notamment visible sur la Figure 25.

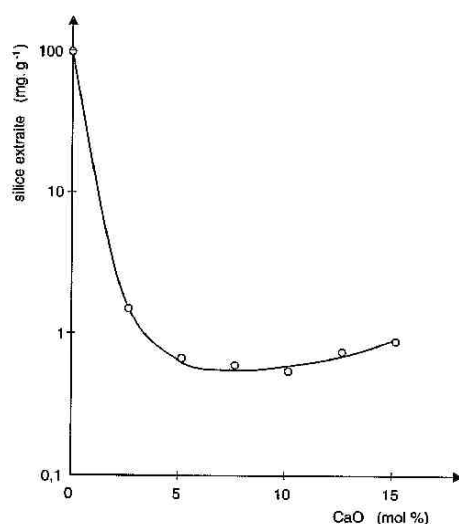


Figure 25. Effet de CaO sur la quantité de silice extraite d'un verre de composition $(25-x)Na_2O - xCaO - 75SiO_2$ pendant 5 heures dans une solution de pH10, d'après [Barton *et al.*, 2005]

En outre, les cations Ca^{2+} ne sont pas totalement relâchés comme les ions Na^+ , cette différence de comportement peut en partie s'expliquer par le fait que, suivant le pH d'altération, contrairement à NaOH, la solubilité des ions Ca^{2+} (aq) dans l'eau (à pH7 par exemple) est faible [Paul, 1977], [Scholze, 1982], de plus, une petite concentration de Ca^{2+} peut produire une activité non négligeable en solution [Paul, 1977]. De ce fait, il est possible de précipiter à la surface du verre des silicates alcalino-terreux qui servent alors de barrière pour les autres éléments hydrolysables [Barton *et al.*, 2005]. Par ailleurs, la présence d'ions calcium au sein du réseau vitreux permet également de maintenir le réseau silicaté : deux tétraèdres de silicium peuvent être reliés par des interactions un peu plus fortes, ce qui n'existe pas avec l'ion sodium.

II.3.b. Les verres borosilicatés

Pour les verres borosilicatés, la résistance des verres vis-à-vis de la dissolution en eau pure est directement reliée à la quantité de Na_2O et de B_2O_3 . Une plus grande durabilité chimique est constatée lorsque le ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ est proche de 1 (pour une teneur fixée de SiO_2), c'est-à-dire lorsque la proportion des atomes de bore tétracoordinnés est la plus importante [Bunker *et al.*, 1986]. Les ions Na^+ associés aux atomes de bore tétracoordinnés BO_4^- sont moins mobiles et ne sont ainsi pas susceptibles de participer à l'échange d'ions, et les atomes de bore B^{IV} sont plus résistants à l'hydrolyse du réseau que les atomes de bore tricoordinnés B^{III} . En outre, plus le taux de silice est important et plus la durabilité chimique sera grande (pour un même ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$).

Si le verre a une structure biphasique (une phase boratée et une phase silicatée - cf. Modèle de Dell et Bray [Yun et Bray, 1978], [Xiao, 1981], [Dell *et al.*, 1983]), alors il y a d'abord une dissolution sélective de la phase boratée. C'est le verre le plus rapide à dissoudre. Ce genre de structure est notamment utilisé pour les verres de type Vycor.

II.3.c. Effet des ions terres rares sur l'altération des verres

Peu d'études portent spécifiquement sur l'effet des terres rares sur l'altération même si, lors d'études de verres complexes, elles font souvent partie de la composition chimique du verre. De plus, il faut garder en mémoire qu'il est délicat de comparer les différents résultats du fait des nombreux paramètres qui interviennent aux niveaux des conditions expérimentales. Les tests d'altération sont rarement normalisés à l'échelle de la communauté internationale bien qu'il existe des tentatives d'homogénéisation des conditions de tests notamment aux Etats-Unis [Clark *et al.*, 1992]. Certains tests sont réalisés en mode statique avec des S/V très variables, voir en mode dynamique, les solutions sont parfois aussi de compositions différentes.

Différentes études se focalisant sur l'impact des terres rares sur l'altération montrent que ces dernières augmentent la résistance à la corrosion du verre. Pour expliquer cette propriété, diverses explications sont apportées dont certaines sont listées ci-dessous :

-Liée à la densité du verre

Par exemple, dans le cas d'un verre sodo-calcique aluminosilicaté (de composition $71,5\text{SiO}_2 - 13\text{Na}_2\text{O} - 0,3\text{K}_2\text{O} - 8,9\text{CaO} - 0,6\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,7\text{MgO}$) et altéré en eau deionisée, on constate que 1% mol TR_2O_3 (TR=La, Nd, Ce) augmente la résistance hydrolytique du verre. Il y a même des différences entre terres rares : le verre avec du cérium est celui qui possède la plus petite perte de masse. Des pertes de masses un peu plus importantes (mais inférieures à celle du verre sans terre rare) sont observées pour le verre au lanthane puis le verre au néodyme. Ceci est montré par la Figure 26.

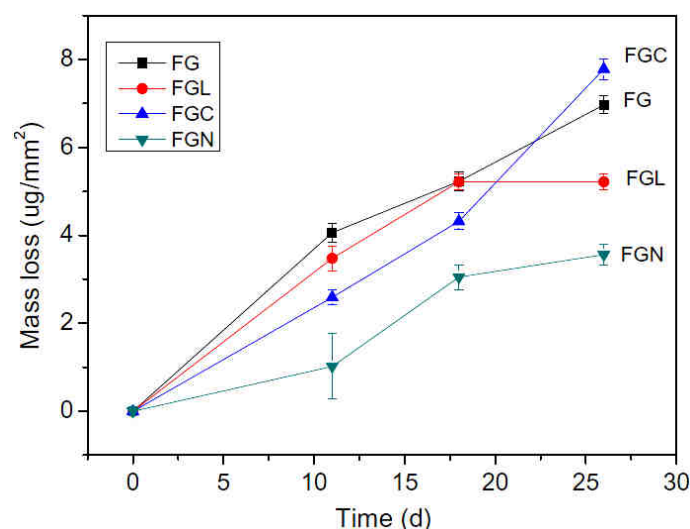


Figure 26. Pertes de masse au cours du temps pour différents verres (FG: sans oxyde de terre rare; FGC: avec 1%mol CeO_2 ; FGL: avec 1%mol La_2O_3 et FGN: avec 1%mol Nd_2O_3) dans une solution alcaline et à température ambiante, d'après [Wang et al., 2010]

Wang *et al.* remarquent que cette tendance ne suit pas la force de champ du cation terre rare [Wang et al., 2010] (auquel cas, le verre le plus résistant aurait été celui au néodyme suivi par celui au cérium puis par celui au lanthane). Wang *et al.* explique alors la tendance de résistance par les densités de chacun des verres. En effet, dans cette étude, plus la densité du verre est importante, plus le verre est résistant à l'eau. Le verre sans terre rare a une densité de 2,467 alors que les verres avec du lanthane, du cérium ou du néodyme ont respectivement les densités suivantes : 2,521 ; 2,529 et 2,514.

- Liée à la structure du verre

Des altérations ont été menées dans des milieux acides et basiques à température ambiante (25-30°C) sur les verres sodo-calcique aluminoborosilicatés de Wang *et al.* [Wang et al., 2010]. L'introduction d'ions lanthane et d'ions néodyme renforce la résistance du verre en milieu acide et basique tandis que la présence d'ions cérium provoque l'effet inverse. L'effet du cérium est expliqué par le fait que, l'ion aluminium, en sa présence, passe de la coordinence [4] (Al : formateur de réseau, donc résistant à l'eau) à la coordinence [6] (Al : modificateur de réseau qui fragilise le réseau et donc la résistance du verre).

L'équipe de Yin *et al.* a comparé la stabilité chimique de trois terres rares (Er, Tb, Pr) dans des verres de type aluminoborosilicatés [Yin et al., 2009] ($40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{SiO}_2 + x\text{TR}_2\text{O}_3$). Les altérations sont menées à 90°C avec 5g de poudre de verre (0,2-0,45 mm), la résistance à l'eau est évaluée par les pertes de masse observées par pesée des échantillons (après séchage). Pour une même terre rare (en l'occurrence Tb_2O_3 , $x=0 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25$ et 30), plus le pourcentage d'atomes de terre rare ajouté dans le verre est important, plus la résistance à l'altération est importante (Figure 27).

Cette fois, l'explication apportée n'est pas liée à la densité du verre mais à la structure

du verre sain. En effet, selon Yin *et al.*, l'introduction d'ions terres rares renforce le réseau vitreux car dans ces compositions, les terres rares provoquent la transformation d'atomes de bore tricoordinnés en atomes de bore tétracoordinnés et d'atomes d'aluminium hexacoordinnés en atomes d'aluminiums tétracoordinnés. Cette conversion favoriserait un réseau tridimensionnel, et donc un renforcement du réseau vitreux [Yin *et al.*, 2009].

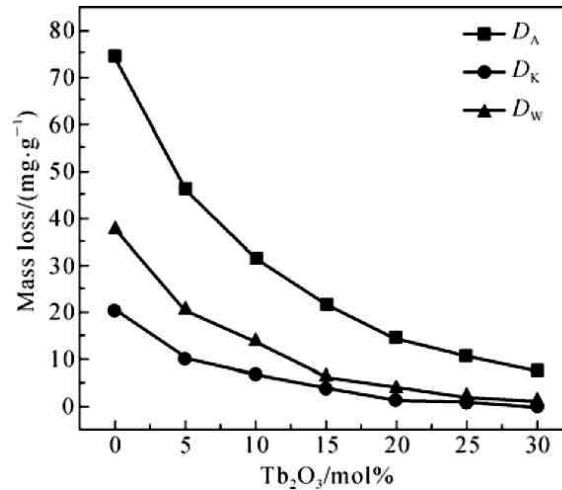


Figure 27. Pertes de masse suivant la teneur en Tb₂O₃ dans différentes conditions d'altération (D_A: milieu acide, D_K: milieu alcalin et D_W: eau), d'après [Yin *et al.*, 2009]

-Liée à la force ionique de polarisation

Les terres rares possèdent un rayon ionique plutôt important qui permet d'améliorer la compacité du verre : cela réduirait la diffusion de l'eau dans le verre [Yin *et al.*, 2009].

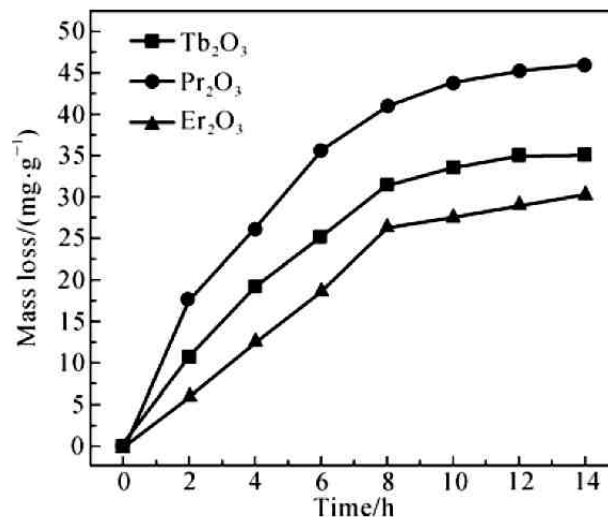


Figure 28. Pertes de masse au cours du temps de verres avec des ions terres rares de différentes forces ioniques de polarisation altérés en milieu acide, d'après [Yin *et al.*, 2009]

Par ailleurs, dans cette étude, la nature de la terre rare semble avoir une incidence puisque les pertes de masse (différence de masse entre la poudre de verre avant et après altération) du verre avec l'erbium sont moins importantes qu'avec Tb ou Pr (Figure 28). Ce comportement est expliqué par la force ionique de polarisation $\alpha = Z^2 / r$ (avec Z la charge du cation et r son rayon) [Yin *et al.*, 2009]. En effet, plus la force ionique de polarisation est grande et plus le verre est stable et donc plus résistant.

-Liée à la création d'une couche altérée contenant les ions terres rares

Dans des verres alumino-silicatés, l'effet bénéfique du néodyme serait dû à une passivation résultant d'une fine couche enrichie en néodyme [Leturcq *et al.*, 1999]. Si les terres rares sont hydrolysées (elles sont détectées lors des analyses de solution), elles semblent néanmoins peu solubles [Leturcq *et al.*, 1999] et elles reprécipitent très rapidement. Lors de conditions d'altération loin de la saturation de la silice, où l'on attendrait une dissolution congruente (i.e. dissolution conservant la stœchiométrie de la composition verrière), la faible solubilité des ions lanthane et yttrium induit que les minéraux de terres rares sont déposés en surface du verre dès qu'ils sont relâchés du réseau vitreux [Bois *et al.*, 2000]. L'altération semble être dominée par un contrôle thermodynamique : la solubilité des terres rares semble contrôlée par le pH de la solution altérante [Gauthier *et al.*, 2000] mais aussi par la stabilité de la couche d'altération amorphe formée [Ménard *et al.*, 1998]. Par exemple, la présence de phosphate induit la formation de phosphate de terres rares qui ensuite diminue le relâchement des ions lanthane [Bois *et al.*, 2002]. La faible mobilité des ions terres rares est également confirmée par Valle *et al.* [Valle *et al.*, 2010] : l'altération de trois monolithes de verres contenant trois ions terres rares distinctes dans un même réacteur montre clairement que le redépôt est quasi-immédiat, la terre rare majoritaire au sein d'un verre est absente dans la couche d'altération des deux autres échantillons.

Après cette présentation des mécanismes d'altération du verre et de l'effet des terres rares observé à travers la littérature, nous garderons en mémoire que les terres rares sont fortement retenues au sein de la pellicule d'altération. Intéressons nous maintenant à la structure de cette couche. Au regard de l'impact des terres rares sur la structure vitreuse, on peut s'attendre également à un effet des terres rares sur la structure de la couche d'altération.

II.4. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES COUCHES D'ALTERATION

De nombreuses techniques différentes ont été utilisées pour caractériser les couches d'altération mais il faut garder en tête que la structure et la texture des gels sont très fortement dépendantes des conditions d'altération des verres (pH, température, S/V, avec ou sans renouvellement de solution...). Il est donc difficile d'établir des règles générales. Cet état de l'art se focalisera sur les résultats utilisant les mêmes techniques que celles mises en œuvre dans ce travail.

II.4.a. Généralités

-Composition de la pellicule d'altération

Globalement, la composition de la couche d'altération reste proche de celle du verre mais les éléments traceurs (B, Na...) sont alors absents et certains éléments sont plus ou moins retenus. Néanmoins, cette couche d'altération n'est pas un verre appauvri en éléments traceurs puisqu'il y a réaction avec la solution altérante : Bunker *et al.* ont montré ceci en plongeant un verre dans de l'eau enrichie en ^{17}O [Bunker *et al.*, 1988]. Le gel ainsi formé possède donc des ^{17}O absents du verre sain qui proviennent de la réaction du verre avec l'eau. Les contributions de type Si-O-Na, B-O-B, Si-O-B et B-O-Na disparaissent alors après altération de verres simples comme le montre la Figure 29 [Angeli *et al.*, 2001].

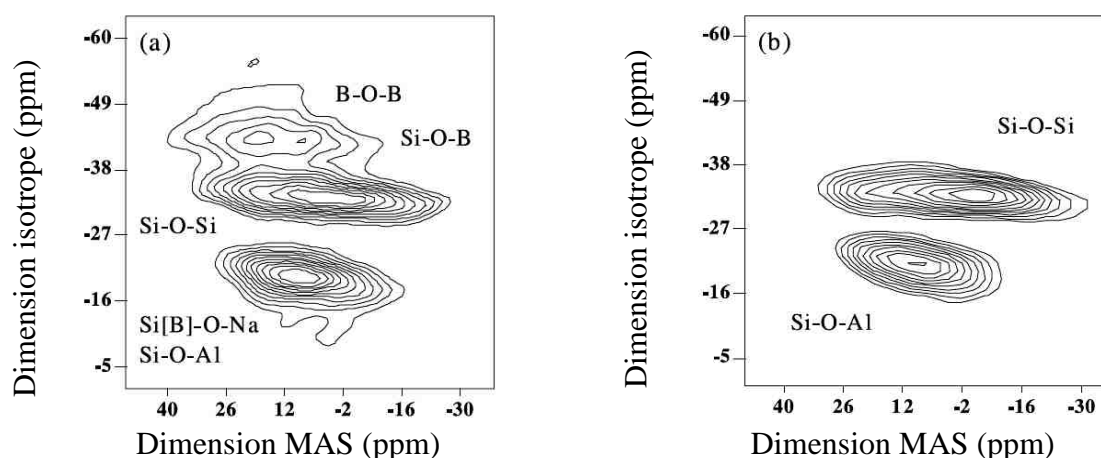


Figure 29. Spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O d'un verre $14\text{Na}_2\text{O} - 4\text{Al}_2\text{O}_3 - 17\text{B}_2\text{O}_3 - 65\text{SiO}_2$: a) verre sain, b) verre altéré dans de l'eau enrichie en ^{17}O , d'après [Angeli *et al.*, 2001]

Suite à l'altération, différentes couches sont susceptibles de co-exister au sein du verre : une zone appauvrie en alcalins et une couche amorphe créée par la recondensation de la silice en solution.

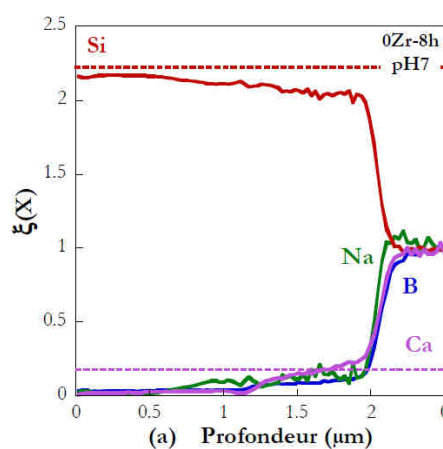


Figure 30. Exemple d'un profil de TOF-SIMS sur un verre Si-B-Na-Ca altéré 8 h à pH7, d'après [Cailleteau, 2008]

Les profils SIMS, dont un exemple est proposé en Figure 30, montrent que la couche d'altération est caractérisée par un appauvrissement en alcalins ; les alcalino-terreux, eux sont plus ou moins retenus suivant le pH de l'altération (les atomes de calcium sont par exemple très bien retenus pour des pH alcalins). La rétention des alcalino-terreux peut aussi être expliquée par leur plus forte cohésion vis à vis des entités silicatées.

-Structure de la couche altérée

En outre, généralement, la structure de la couche d'altération est plus organisée que celle du verre. Sur des verres très simples (Si, B, Na), il a été montré qu'une repolymérisation du réseau avait lieu [Bunker *et al.*, 1988]. Le réseau silicaté présente une majorité d'entités Q^4 visibles en RMN MAS de ^{29}Si . Cette prédominance des entités Q^4 est attendue car il n'y a plus d'ions sodium pour justement créer des groupements de Q^n avec des n plus faibles, ceci est notamment visible sur la Figure 31. Le signal de RMN MAS de ^{29}Si peut tout de même se décomposer en deux types de signaux [Bunker *et al.*, 1988] : l'un vers -101,5 ppm pour des Q^3 (une seule liaison silanol Si-OH) et le second vers -111 ppm pour des Q^4 (aucune liaison silanol) [Ledieu, 2004]. La recondensation du système favorise donc des connectivités élevées pour le silicium.

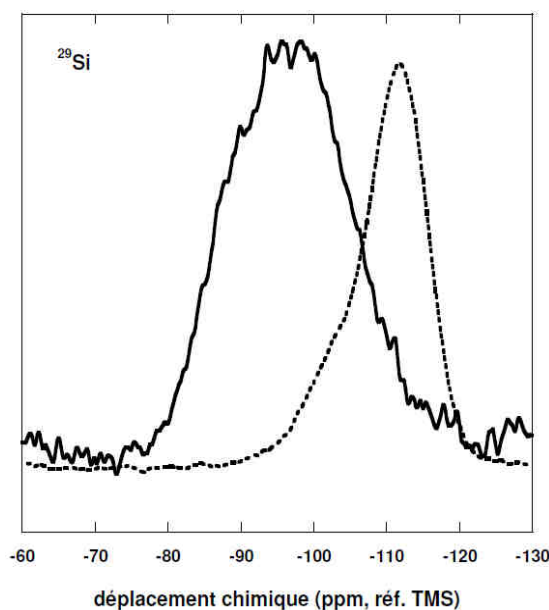


Figure 31. Spectres RMN de ^{29}Si d'un verre $56\text{SiO}_2 - 22\text{B}_2\text{O}_3 - 22\text{Na}_2\text{O}$ avant et après altération à 1 cm^{-1} (courbes respectivement pleines et en pointillées), d'après [Ledieu, 2004]

Dans des verres simples Si-B-Na (équimolaires en bore et sodium), l'altération à cœur conduit au relâchement total du bore et du sodium : les gels non séchés présentent alors seulement les signaux du bore et du sodium en solution en RMN de ^{11}B et de ^{23}Na . Les temps de relaxation des différents groupements Q^n sont également différents : ils sont plus petits pour les Q^3 (lié à un groupement silanol) car les atomes de silicium de ce type sont plus proches des protons [Ledieu, 2004].

-Microstructure et morphologie de la pellicule d'altération

Par ailleurs, contrairement au verre, la couche d'altération a une certaine porosité (celle-ci peut être évaluée, en autres, par SAXS). Le paramètre S/V notamment joue sur la taille des pores : par exemple, lorsque le système est placé à un S/V élevé, près de la saturation, la taille des pores est plus petite. D'autre part, suivant la nature des éléments retenus au sein de la pellicule d'altération, l'évolution de la porosité est différente. Par exemple, pour un verre très simple Si-B-Na, aucune évolution de la surface spécifique de la couche altérée n'est observée au cours du temps car l'altération est très rapide. En revanche, en présence d'éléments insolubles (zirconium par exemple), la surface spécifique de la couche altérée diminue au cours du temps [Sicard *et al.*, 2004]. La présence d'éléments insolubles a donc un impact sur la morphologie de la couche d'altération.

II.4.b. Les ions terres rares dans les couches d'altération

Comme précédemment mentionné, les terres rares sont fortement retenues au sein de la couche d'altération. Il devient alors possible d'étudier leur environnement et leur coordinence dans le verre et dans la couche d'altération. Des travaux ont précédemment étudié ces caractéristiques sur des verres nucléaires complexes.

Il a été montré que l'environnement des terres rares évolue au cours de l'altération (altérations réalisées en mode dynamique - c'est-à-dire avec renouvellement de solution). Plusieurs études ont porté sur des verres nucléaires complexes. L'environnement des terres rares a été caractérisé par EXAFS (lanthane, cérium, néodyme - exemple montré en Figure 32) [Jollivet *et al.*, 2005], [Jollivet *et al.*, 2007] et par fluorescence en excitation sélective (europium) [Ollier, 2002].

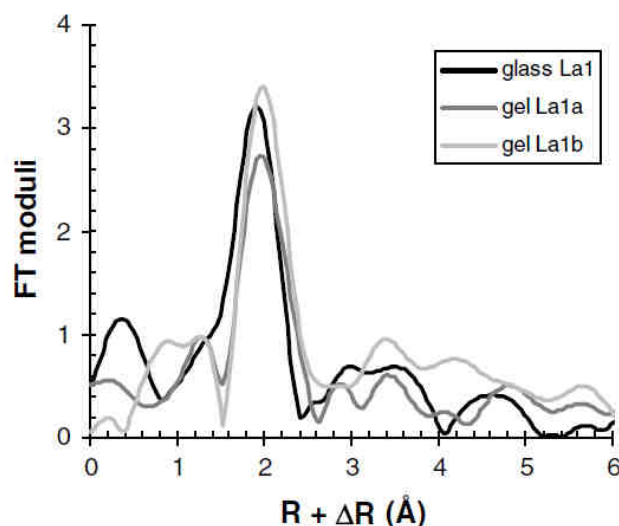


Figure 32. Distribution radiale pseudo-distance d'un verre complexe avec du lanthane sain (La1) et altérés (gels La1a et b) suivant différents renouvellements de solution, d'après [Jollivet *et al.*, 2007]

L'étude d'Ollier utilise la fluorescence en excitation sélective pour sonder l'environnement de l'ion europium, c'est une technique complémentaire à l'EXAFS : en effet, l'EXAFS permet d'obtenir précisément la coordinence, la distance avec le premier voisin et des informations sur le second voisin de chaque atome sondé mais l'EXAFS est très peu sensible au bore qui est présent dans les verres nucléaires. En contrepartie, si la fluorescence ne permet de ne donner que des types d'environnements (« plutôt silicaté » par exemple), elle est sensible au bore et donc à des environnements éventuellement boratés. Elle permet également d'accéder à des informations sur la symétrie de site. En revanche, elle ne sonde que l'europium et il est ainsi supposé que si l'ion europium est introduit à l'état de traces, il substituera un ion de la même famille (lanthane...) – et permettra de sonder par ce biais son environnement.

-Evolution de l'environnement local des ions terres rares au cours de l'altération

L'altération provoque un changement de l'environnement de l'ion terre rare du fait, notamment, du relâchement du bore qui dans le verre sain constitue un des environnements des terres rares dans les verres nucléaires (borosilicates) [Ollier *et al.*, 2001], [Thévenet *et al.*, 2005]. Ollier *et al.* ont caractérisé l'environnement de l'ion europium III au sein d'un verre borosilicaté complexe : l'ion europium est situé dans le verre sain dans deux types d'environnement : l'un plutôt boraté et l'autre plutôt silicaté [Ollier *et al.*, 2001].

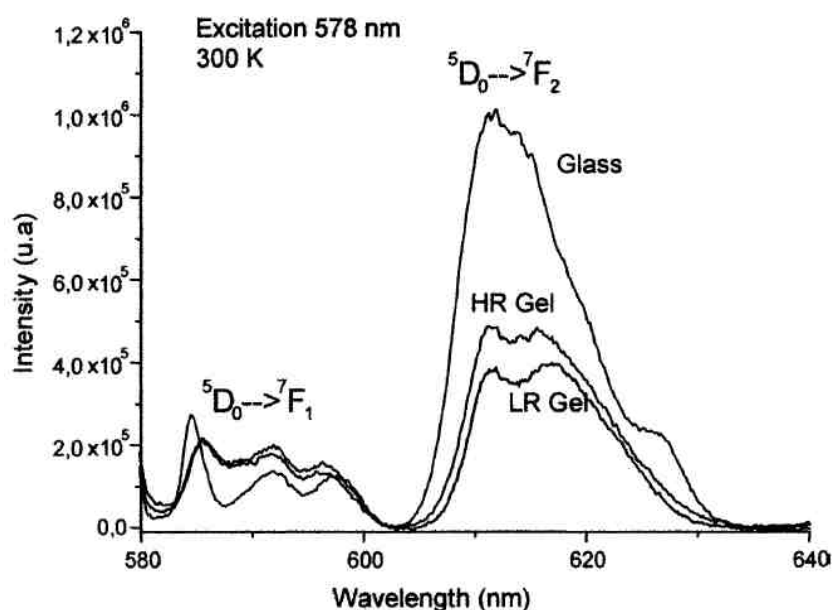


Figure 33. Spectres de luminescence de l'europium III au sein d'un verre (proche du SON 68) sain et altéré en mode pseudo-dynamique suivant deux types de renouvellement de solution (HR : fort renouvellement et LR : faible renouvellement) pour une excitation à 578 nm et à 300 K, d'après [Ollier *et al.*, 2003]

Suite à l'altération du verre, le gel a été caractérisé suivant la même méthode : deux types d'environnement ont été fortement suspectés : l'un plutôt silicaté et l'autre plutôt

aluminé. Par ailleurs, ces environnements sont plus symétriques que dans le verre comme le montrent les spectres proposés en Figure 33. Le type de lixiviation avec renouvellement de solution (renouvellement faible ou élevé) ne semble pas avoir d'incidence sur la nature de l'environnement de la terre rare.

Des informations plus précises sur l'environnement de l'ion europium dans ces gels ont été acquises grâce à des verres de références (silicaté, boraté, aluminé, phosphaté) et confirment l'hypothèse précédemment formulée : l'ion europium se trouve dans le verre dans un environnement silicaté et dans un environnement boro-aluminé et dans des environnements silicaté et aluminé dans la pellicule d'altération [Thévenet *et al.*, 2005].

-Evolution de la coordinence des terres rares au cours de l'altération

La coordinence ne semble pas évoluer suivant la nature de la terre rare car, par exemple, dans un même verre complexe, les ions lanthane, néodyme ou cérium se retrouvent dans une même coordinence de [8] environ [Jollivet *et al.*, 2005], [Jollivet *et al.*, 2007]. Suite à l'altération, quel que soit le verre altéré, la coordinence augmente. La distance TR-O s'allonge également lorsque l'on passe du verre sain au verre altéré, ceci peut en partie être expliqué par l'augmentation de la coordinence [Jollivet *et al.*, 2007].

-Effet de la nature de la terre rare sur l'environnement local

La nature de la terre rare semble avoir une incidence sur son environnement observé par EXAFS au sein de la pellicule d'altération. Les ions cérium, néodyme et lanthane ne présentent pas le même environnement dans le gel. En effet, l'ion cérium est un des quelques ions terres rares à proposer deux degrés d'oxydation (III et IV). Dans un verre nucléaire, l'ion cérium est principalement à son degré d'oxydation III et occupe un environnement silicaté [Jollivet *et al.*, 2005]. Dans les gels d'altération obtenus en milieu oxydant, l'ion cérium est alors en degré d'oxydation IV et est présent dans deux types d'environnement : un site silicaté et un site oxyhydroxyde. La coordinence du cation cérium est également modifiée au cours de l'altération : les gels obtenus lors d'un renouvellement important de solution présentent une coordinence plus importante que ceux obtenus avec un faible renouvellement de solution.

En ce qui concerne l'ion néodyme, il présente lui aussi un environnement silicaté dans le verre et deux environnements dans le gel mais cette fois-ci un site silicaté et un autre plutôt hydroxycarbonaté (OHCO_3) [Jollivet *et al.*, 2005]. Dans le cas de l'ion néodyme, la coordinence et la distance Nd-O ne sont pas affectées par le taux de renouvellement de la solution. Ce dernier ne modifie que les proportions des deux sites observés. D'éventuels clusters de Nd sont absents dans le verre et dans les gels.

L'ion lanthane quand à lui, s'il possède un comportement similaire au cation cérium, a également un type d'environnement silicaté dans le verre et deux dans le gel (un site silicaté et un autre plutôt hydroxycarbonaté) [Jollivet *et al.*, 2007].

II.4.c. Les couches d'altération avec des ions terres rares

Peu de littérature existe sur les gels d'altération possédant des ions terres rares et étudiant spécifiquement leur effet (en revanche beaucoup d'études portent sur des verres complexes contenant des terres rares). Par exemple, Wang *et al.* [Wang *et al.*, 2010], ont altéré des monolithes de verres sodocalcique- aluminosilicaté de terres rares (1%mol de La_2O_3 , ou CeO_2 ou Nd_2O_3) à 75°C avec un taux d'humidité de 75%. Les couches d'altération ont été étudiées par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et EDX (Energie Dispersive X-ray Spectrometer). Les clichés obtenus sont reproduits sur la Figure 34. Les différentes microscopies montrent que le verre enrichi en cérium présente une surface beaucoup plus détériorée que celle du verre non enrichi et que les deux autres verres (avec du lanthane et du néodyme) sont beaucoup moins atteints, le verre au néodyme semble être le moins altéré.

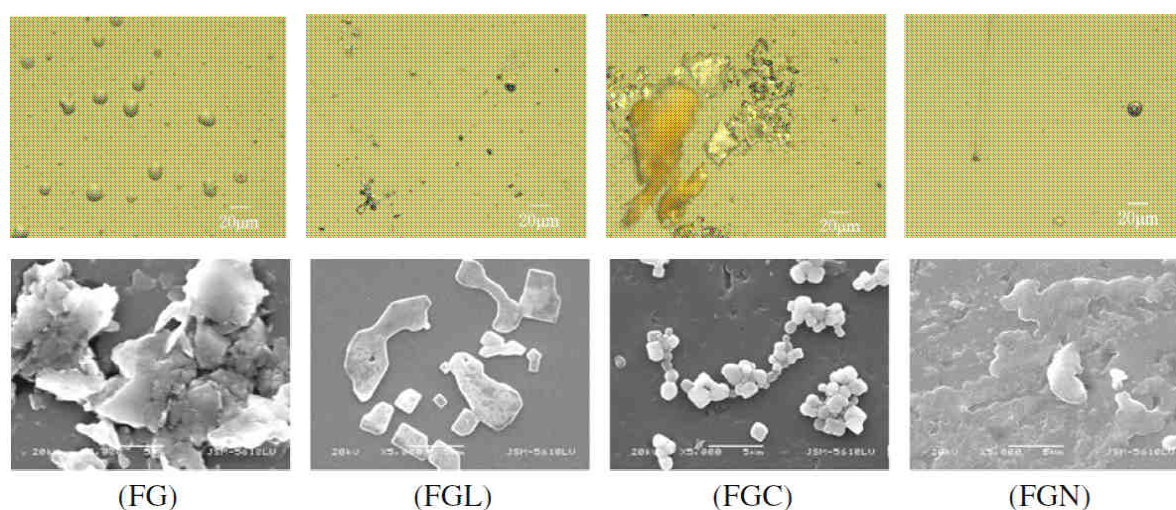


Figure 34. Clichés de microscopie optique (en haut) et MEB (en bas) de verres altérés (FG : sans terre rare ; FGL : avec 1%mol La_2O_3 ; FGC : avec 1%mol CeO_2 et FGN : avec 1%mol Nd_2O_3), d'après [Wang *et al.*, 2010]

Les analyses EDX montrent un appauvrissement de Na, Mg, Al et Si et un enrichissement en Ca dans les zones à côté des cristaux par rapport au verre initial. L'appauvrissement en Na et Mg est dû au relâchement lors de l'altération. Les zones correspondants à des cristaux sont enrichies en ions sodium et appauvries en atomes de calcium, silicium (sauf pour le verre contenant du néodyme), et terre rare, ceci suggère que les cristaux observés peuvent être Na_2CO_3 ou NaHCO_3 et pour le verre avec du néodyme un silicate de calcium ou un composé avec Na.

La couche d'altération peut consister en des zones concentriques enrichies en terres rares. Cette corrosion localisée par piqûres est expliquée par des hétérogénéités du verre (non visibles au MEB) pour [Bois *et al.*, 2000]. Une autre étude porte sur des verres aluminosilicaté possédant des terres rares (La, Y) altérés en Soxhlet à 100°C (avec renouvellement de solution) dans de l'eau déionisée [Bois *et al.*, 2000]. Suite à la corrosion, les spectres infrarouge des verres altérés sont différents de ceux des verres sains : les vibrations silicatées

(945 - 445 cm^{-1}) ne sont presque plus observées, en revanche, les vibrations des espèces carbonatées sont très présentes (1495 et 1425 cm^{-1}) comme le montre la Figure 35. Des traces d'hydroxycarbonate de lanthane sont aussi observées (730 et 820-865 cm^{-1}). L'intensité du pic associé aux vibrations d'élongation de Si-O a diminué et s'est décalé vers les plus basses fréquences (décalage de 20 cm^{-1}), cela caractérise une diminution des espèces Q^4 .

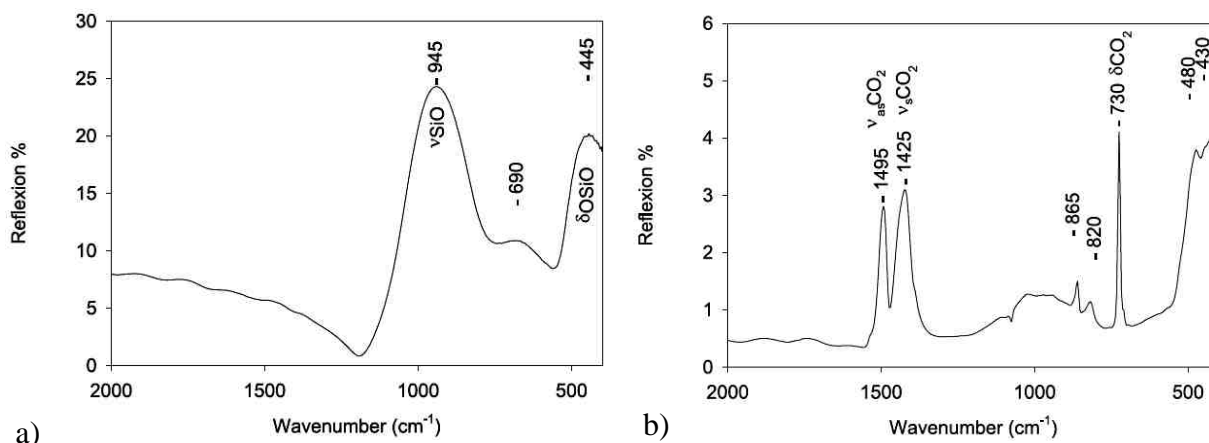


Figure 35. Spectres Infra-Rouge d'un verre riche en oxyde de lanthane de composition molaire $60\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{La}_2\text{O}_3$ (a) verre sain et b) altéré pendant 3 mois en mode pseudo-dynamique), d'après [Bois et al., 2000]

La couche d'altération est toujours clairement enrichie en terres rares [Bois et al., 2000]. Ces dernières semblent se redéposer sous forme d'hydroxycarbonate en mode dynamique [Bois et al., 2000] ou suivant la composition, en mode statique, en une accumulation de phosphates, oxydes ou hydroxydes de terres rares [Ménard et al., 1998]. L'hydroxyde de lanthane est connu pour absorber le CO_2 de l'atmosphère très facilement. Dès que les terres rares sont en présence d'anions, elles semblent alors reprécipiter avec eux (carbonates, phosphates...). En présence de phosphate en solution, une couche de phosphate de terres rares apparaît clairement [Bois et al., 2002].

Globalement la pellicule d'altération correspond à une nouvelle structure réorganisée clairement différente de celle du verre sain. Les ions terres rares restent quasi-intégralement retenus au sein de cette pellicule mais sont sous des formes différentes suivant le mode d'altération.

III. CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THESE

Les terres rares constituent une famille chimique particulière dont le comportement structural est délicat à qualifier de façon certaine. Les différents critères mis en œuvre pour distinguer les modificateurs de réseau des formateurs ne donnent pas d'orientation nette : les terres rares se situent le plus souvent entre les modificateurs et les formateurs. Leur rôle structural reste alors ambigu. Alors que les terres rares ne peuvent être incorporées dans la

silice amorphe sans former de clusters, celles-ci ont été très étudiées sur des verres sodosilicatés.

Par ailleurs, le rôle des terres rares reste plutôt flou dans les mécanismes d'altération même si, la plupart du temps, il apparaît une chute de la vitesse significative en leur présence.

Plusieurs interrogations sont alors soulevées : quel est le **rôle structural** des terres rares, agissent-elles comme un modificateur pur (i.e. comme un ion sodium) ou plutôt comme un formateur tel le zirconium ? Du fait de leur **solubilité** relativement faible en solution, ont-elles un rôle particulier sur les **cinétiques** et les **mécanismes d'altération** ? Nous avons également vu que les terres rares étaient très retenues par la pellicule d'altération mais sous quelle forme sont-elles intégrées (précipités ?), quel est leur **impact sur la restructuration** de cette pellicule ? Leur **environnement local** évolue-t-il au cours de l'altération ?

-Choix des oxydes de terres rares

Les ions terres rares forment une famille importante au sein du tableau périodique des éléments, ils sont constitués de la famille des lanthanides ($Z = 57$ à 71) ainsi que de l'yttrium et du scandium. Cependant nous avons choisi de ne sélectionner que trois ions terres rares : les ions lanthane, néodyme et europium pour les raisons suivantes :

- L'ion **néodyme** est l'ion terre rare le plus important en quantité dans les produits de fission. Il est luminescent.

- L'ion **lanthane**, non luminescent, a été choisi car il est aussi contenu dans les produits de fission. Il est aussi diamagnétique et pourra être utilisé dans les expériences RMN.

- l'ion **europium** III a été choisi car il sert de sonde structurale en fluorescence [Blasse *et al.*, 1994] : c'est une terre rare luminescente.

Un autre intérêt d'étudier les ions terres rares est qu'ils permettent de simuler le comportement des actinides mineurs à l'instar de l'américium. En effet, les lanthanides comme les actinides possèdent leurs couches électroniques f partiellement remplies (4f pour les lanthanides, 5f pour les actinides) au degré d'oxydation III. En outre, ces deux familles subissent la contraction des lanthanides, c'est-à-dire qu'une diminution du rayon ionique est observée lorsque le numéro atomique augmente. Les actinides et lanthanides ont un rôle structural comparable dans le réseau du verre borosilicaté [Monographie DEN, 2008]. Par ailleurs, du point de vue du comportement à long terme, les lanthanides peuvent également servir de simulants des actinides trivalents car dans les deux cas, ces éléments sont fortement retenus au sein de la couche d'altération et possèdent un même degré d'oxydation [Godon *et al.*, 2004].

-Choix des compositions simplifiées

Si des verres complexes contenant des terres rares ont été étudiés durant l'altération, il est néanmoins délicat de comprendre le rôle et le devenir des terres rares car les verres

complexes favorisent des effets de synergie : présence de précipités de terres rares avec les phosphates par exemple. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler sur des verres simplifiés et en faisant des altérations par des solutions sans carbonates ou phosphates.

Dans un premier temps, il a été choisi de simplifier à l'extrême la composition du verre nucléaire R7T7 en prenant pour verre de base un verre $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$. L'introduction d'oxyde de lanthane se fait en substituant x oxyde de lanthane à la place de x oxyde de sodium. Une série similaire a été élaborée mais enrichie en oxyde de calcium, $x\text{CaO}$ pour $x\text{Na}_2\text{O}$ afin de comparer le rôle structural des ions lanthane et calcium.

Dans un second temps, des verres plus complexes de type Si-B-Na-Ca-TR ont ensuite été synthétisés pour l'étude du comportement à l'altération. Les compositions sont basées sur celles mises en œuvre dans la thèse de C. Cailleteau [Cailleteau, 2008] à partir desquelles le zirconium a été remplacé par l'oxyde de terre rare. Dans ce cas, la composition de base est $(60-x)\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - x\text{TR}_2\text{O}_3$. Les terres rares étant moins solubles dans l'eau que l'oxyde de sodium, l'oxyde de terre rare est substitué à un élément, lui aussi moins soluble que l'oxyde de sodium, la silice.

-Méthodologie

Pour atteindre ces objectifs, la méthodologie suivante est appliquée. Cette dernière est schématisée par la Figure 36.

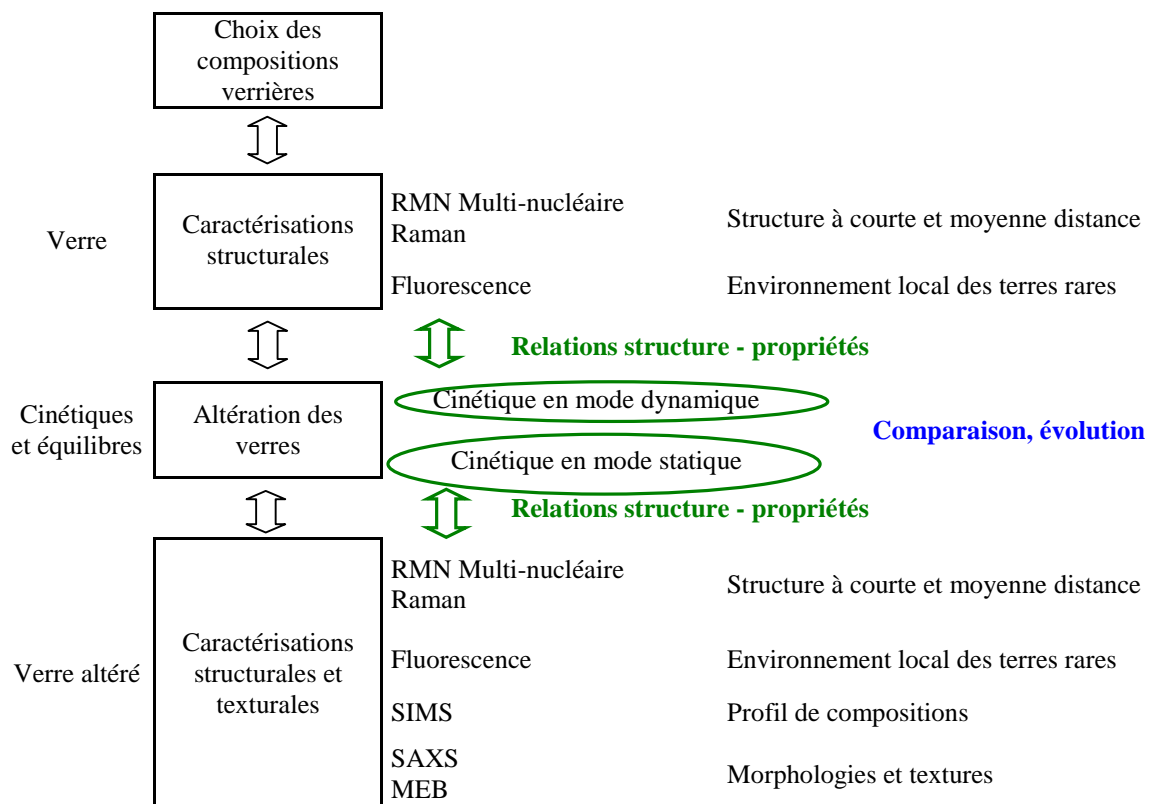


Figure 36. Méthodologie appliquée durant ce travail

Dans un premier temps, différentes compositions verrières sont élaborées pour d'une part étudier le rôle structural des terres rares au sein de la matrice vitreuse borosilicatée et d'autre part évaluer les cinétiques d'altération de verres riches en terres rares. Les verres sains sont caractérisés par différentes méthodes à l'instar de la RMN du solide et de la spectroscopie Raman pour obtenir des informations sur la structure à courte et moyenne distance. Certains verres seront également caractérisés par fluorescence de l'euporium pour déterminer l'environnement local des terres rares au sein de ces verres et détecter un éventuel effet de la concentration en terre rare sur son propre environnement local.

Dans un second temps, l'altération des verres est mise en œuvre suivant deux types de protocoles : l'un en mode dynamique, qui pourra être relié à la structure du verre sain car les premiers stades de l'altération sont étudiés ; l'autre en mode statique, qui pourra être relié à la structure de la couche d'altération.

Cette dernière sera ensuite caractérisée par les mêmes techniques employées pour le verre sain afin d'établir une probable évolution structurale mais également avec de nouvelles méthodes (SIMS, SAXS, MEB...) pour identifier des profils de composition au sein de la couche d'altération ou encore l'existence de morphologies et textures variées. Ceci afin également de comprendre les mécanismes d'altération mis en jeu.

Chapitre 2. Techniques et protocoles expérimentaux

Ce chapitre est consacré à la méthodologie de ce travail et est constitué de trois parties. La première détaille les compositions verrières que nous avons étudiées. Les principales techniques de caractérisation employées durant ce travail sont ensuite explicitées dans une deuxième partie. Enfin, les protocoles expérimentaux utilisés pour les études d'altération sont présentés dans une dernière partie.

I. COMPOSITIONS VERRIERES

Plusieurs séries de verres ont été synthétisées pour répondre à différentes interrogations. Toutes les compositions sont données en pourcentage molaire.

Lorsque la composition du verre nucléaire R7T7 (à 30 oxydes) est simplifiée à l'extrême, une composition de type $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$ est obtenue. Dans un premier temps, nous nous sommes interrogés sur le rôle des terres rares au sein de la matrice vitreuse borosilicatée. Pour cela, nous avons comparé l'ion lanthane à un élément dit modificateur de réseau : l'ion calcium. Deux séries ont alors été constituées en substituant l'oxyde de sodium par l'oxyde de calcium ou l'oxyde de lanthane (Figure 37) :

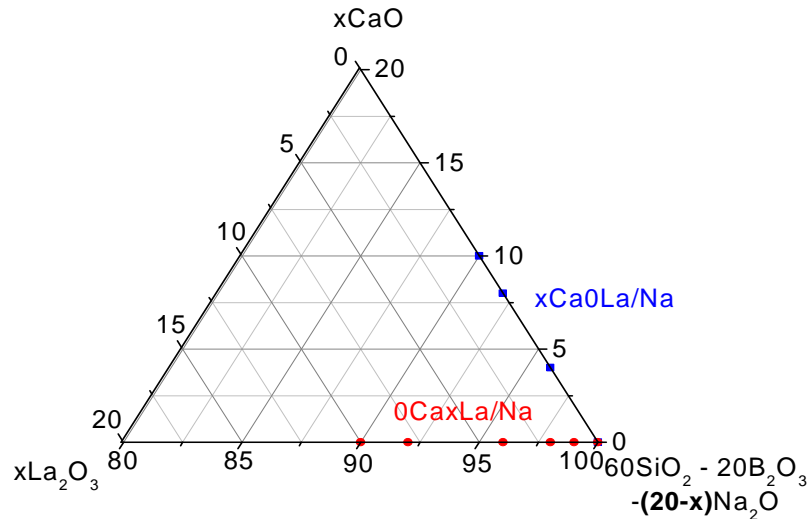


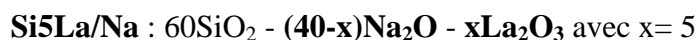
Figure 37. Zoom sur le diagramme ternaire (%mol) représentant les compositions des deux séries de verres $0\text{Ca}x\text{La}/\text{Na}$ et $x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$

- **$0\text{Ca}x\text{La}/\text{Na}$** : une série sans oxyde de calcium à teneur variable en oxyde de lanthane de composition $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - (20-x)\text{Na}_2\text{O} - x\text{La}_2\text{O}_3$ avec $x = 0, 1, 2, 4, 8, 10$

- **$x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$** : une série sans oxyde de lanthane à teneur variable en oxyde de calcium de composition $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - (20-x)\text{Na}_2\text{O} - x\text{CaO}$ avec $x = 0, 4, 8, 10$

Ces deux séries possèdent un verre pivot en commun, le 0Ca0La/Na (sans oxyde de calcium ni de lanthane).

Toujours pour mieux comprendre le rôle structural des ions lanthane, plusieurs séries de verres ont été enrichies en ^{17}O pour acquérir des informations sur l'environnement des oxygènes. Tout d'abord un verre très simple silicaté a été élaboré : il possède 5% mol La_2O_3 , l'oxyde de lanthane est substitué comme précédemment sur l'oxyde de sodium. La composition théorique est la suivante :



Puis des verres plus complexes, borosilicatés, à teneurs variables en oxyde de lanthane et de calcium ont été synthétisés : 0Ca4La/Si, 12Ca4La/Si et 12Ca0La/Si. Ces verres possèdent une composition théorique telle que : $56\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - (22-x-y)\text{Na}_2\text{O} - x\text{CaO} - y\text{La}_2\text{O}_3$ (avec $(x ; y) = (0 ; 4)$, ou $(12 ; 4)$ ou $(12 ; 0)$ pour respectivement **0Ca4La/Si**, **12Ca4La/Si** et **12Ca0La/Si**). Ils permettent d'étudier les contributions associées aux ions calcium et lanthane en ^{17}O ainsi que d'évaluer l'impact de la coexistence de ces deux cations au sein de la matrice vitreuse.

Par la suite, pour comprendre l'impact des terres rares sur les cinétiques d'altération ainsi que sur la structure des couches d'altération, trois autres séries de verre ont été synthétisées. Les terres rares sont peu solubles dans l'eau [Handbook], de ce fait, nous avons choisi de comparer les cinétiques d'altération de ces verres à celles obtenues en présence d'un élément également peu soluble déjà étudié : le zirconium [Cailleteau, 2008], [Spalla *et al.*, 2004]. Pour cela, nous nous sommes basés sur les compositions mises en œuvre dans la thèse de C. Cailleteau [Cailleteau, 2008], en substituant une partie de la silice par les oxydes de terres rares (Figure 38).

- **xLa/Si*** : à teneur croissante en oxyde de lanthane : $(60-x)\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - x\text{La}_2\text{O}_3$ avec $x=0, 2, 4, 8, 10, 12$ (%mol) pour comprendre l'influence de la concentration en ions lanthane

- **4TR/Si*** : avec 4% mol TR_2O_3 (**TR**=La ; Nd et Eu) : $56\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - 4\text{TR}_2\text{O}_3$ pour évaluer l'impact de la nature de la terre rare

- **xNa/Si*** : à teneur variable en oxyde de sodium : $(60-x)\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - (18+x)\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO}$ avec $x=0, 2, 4, 8$ (%mol). Ici, le x correspond au pourcentage molaire d'oxyde de sodium que l'on ajoute **en plus** des 18%mol déjà présents au sein du verre de base. Cette dernière série substitue 1SiO_2 par $1\text{Na}_2\text{O}$, ce qui correspond, en fait, à substituer $x\text{La}_2\text{O}_3$ par $x\text{Na}_2\text{O}$ au sein de la série xLa/Si. Cette série permet de comparer le rôle de l'ion lanthane à celui de l'ion sodium, notamment lors des altérations à court terme en mode dynamique.

Les séries de verres xLa/Si et xNa/Si sont représentées dans un diagramme ternaire sur la Figure 38, un verre pivot existe sous deux noms : 0La/Si et 0Na/Si (mais sont de même composition).

* $x\text{TR}_2\text{O}_3$ dont 0,15%mol Eu_2O_3 qui sert de sonde structurale en luminescence – cf. Chapitre 5

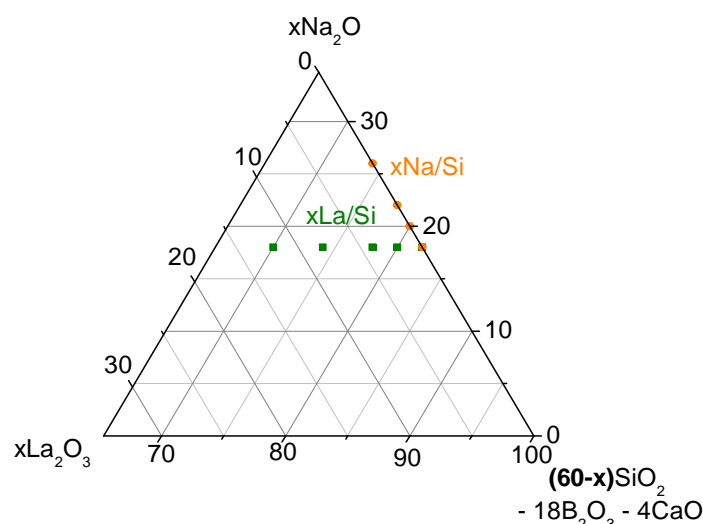


Figure 38. Zoom sur le diagramme ternaire (%mol) représentant les compositions des deux séries de verres $x\text{La}/\text{Si}$ et $x\text{Na}/\text{Si}$

On remarquera que le lanthane sera la terre rare la plus souvent utilisée par rapport à l'euprasiu ou au néodyme au cours de ce travail. En effet, l'ion lanthane est diamagnétique : ainsi, on s'affranchit de l'effet paramagnétique (électron non apparié) qui provoquerait un élargissement des spectres RMN (interactions spins électroniques-spins nucléaires). La Figure 39 compare deux verres de composition identique, l'un avec 4% mol La_2O_3 (diamagnétique) et l'autre avec 4% mol Nd_2O_3 (paramagnétique). L'élargissement du signal pour ce dernier verre est clairement visible, l'information qui aurait pu être tirée de ce spectre de RMN MAS de ^{11}B est donc très délicate dans le cas des verres riches en ions paramagnétiques car l'extraction des composantes BO_4/BO_3 n'est pas possible.

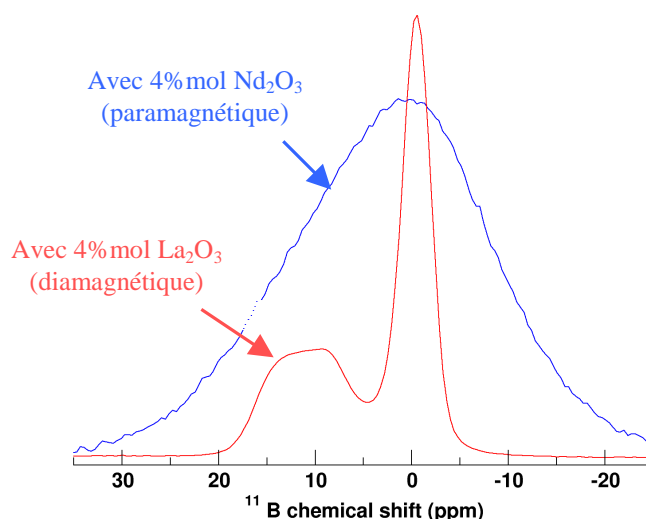


Figure 39. Elargissement du signal RMN dû aux ions paramagnétiques (ici Nd^{3+})

Pour tout ce qui constitue l'étude structurale (que ce soit pour les verres ou les couches d'altération), l'oxyde de lanthane sera alors privilégié.

Les compositions des verres ayant été établies à la fois pour l'étude structurale et pour l'étude concernant les cinétiques d'altération et la structure des couches altérées, les techniques de caractérisations employées sont détaillées dans le paragraphe suivant.

II. PRINCIPALES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Différentes techniques ont été mises en œuvre afin de sonder la structure des verres et mieux connaître la distribution spatiale des atomes qui les composent. Une liste non exhaustive est présentée ici, afin d'exposer les informations que l'on peut tirer de chacune des techniques. En Annexe 1, le principe des techniques les plus usitées dans ce travail est brièvement exposé.

II.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

La RMN du solide permet de sonder localement l'environnement d'un noyau. Ainsi des informations sur l'environnement chimique et géométrique du noyau sont obtenues. Les abscisses des spectres sont exprimées en ppm : δ caractérise le déplacement chimique (ppm), il est calibré à partir d'une référence connue qui servira de zéro (pour la RMN de ^{11}B par exemple : acide borique, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \dots$). Pour la structure vitreuse, plusieurs noyaux de spins nucléaires non-nuls sont classiquement sondés : celui de ^{29}Si , de ^{11}B mais aussi de ^{23}Na ou encore de ^{17}O .

II.1.a. *Conditions expérimentales*

En raison de la rotation à l'angle magique, les échantillons doivent être préparés sous forme de poudre tassée dans un tube communément nommé rotor. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans un rotor en zircone. Les spectres ont été acquis sur un spectromètre RMN Bruker Avance II 500 à une fréquence de rotation de l'échantillon de 12,5 kHz.

Les spectres RMN MAS de ^{11}B ($I=3/2$, $\nu_0=160,14$ MHz) ont été acquis avec un temps de répétition de 2 s. Une impulsion courte de 1 microseconde a été utilisée afin d'obtenir un spectre quantitatif [Massiot *et al.*, 1990]. Le déplacement chimique est référencé par rapport à une solution d'acide borique 1M (19,6 ppm).

Les spectres de RMN MAS de ^{29}Si ($I=1/2$) ont été réalisés avec un temps de répétition de 200 s (séquence CPMG, d'après [Larsen *et al.*, 2002]). Le déplacement chimique est référencé par rapport à un échantillon solide de TKS (situé à -9,9 ppm du TMS (en solution) plus largement utilisé dans la littérature).

Les spectres de RMN MAS de ^{23}Na ($I=3/2$) ont été enregistrés avec un temps de répétition de 1 s. Une impulsion courte de 1 microseconde a été utilisée afin d'obtenir un spectre quantitatif. Le déplacement chimique est référencé par rapport à une solution de NaCl 1 M (0 ppm).

Pour les verres enrichis en ^{17}O ; les spectres MAS et MQMAS à deux dimensions (triple quanta) de ^{17}O ($I=5/2$, $\nu_0=67,67$ MHz) ont été traités et ajustés avec un logiciel développé en interne par Thibault Charpentier [Angeli *et al.*, 2007 ; 2008]. Le déplacement chimique est référencé par rapport à une solution H_2^{17}O (0 ppm). Certains spectres ont aussi été acquis sur un Bruker DMX 300 à 7,1 T (300 MHz).

Les spectres ont été acquis au CEA de Saclay au sein du Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (collaboration avec Thibault Charpentier).

II.1.b. RMN MAS de ^{29}Si

Les spectres de ^{29}Si dans les silicates sont sensibles à la nature des oxygènes (pontants ou non) présents dans les tétraèdres de SiO_4 via le blindage électronique. Les différentes configurations structurales sont associées à des unités appelées Q^n . n représente le nombre d'oxygènes pontants sur un tétraèdre de SiO_4 . Dans une matrice purement silicatée, les résonances pour les unités Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 et Q^0 apparaissent respectivement autour de -110 ; -90 ; -80 ; -74 et -70 ppm [Bunker *et al.*, 1990] (Figure 40).

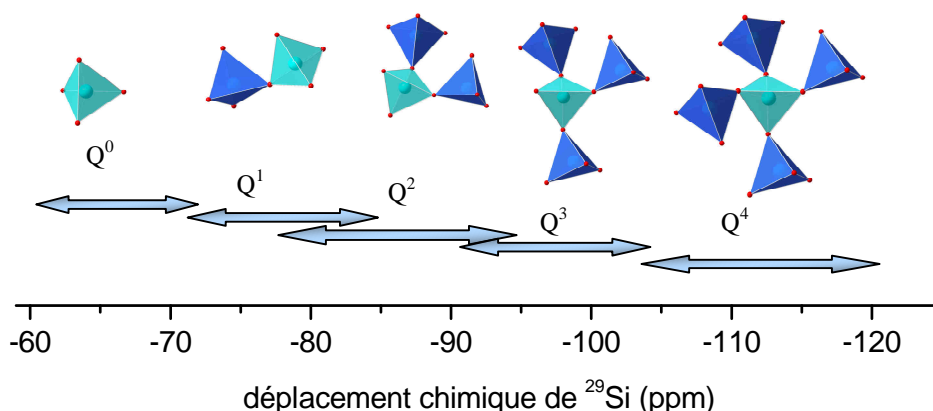


Figure 40. Représentation des configurations structurales possibles prises par les tétraèdres de silice SiO_4 sous forme d'unités Q^n . Les gammes de déplacement chimique en RMN de ^{29}Si sont données en ppm

Des exemples de spectres de RMN MAS de ^{29}Si sont présentés en Figure 41. Cette figure représente une série de verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ avec des pourcentages croissants de Na_2O : au fur et à mesure des ajouts, on observe la formation progressive d'unités Q^n avec des n plus faibles.

Néanmoins, ces évolutions et les attributions des résonances ne sont valables que pour des verres Si-Na. En effet, dès que d'autres éléments sont rajoutés et que la composition verrière se complexifie, les déplacements chimiques sont modifiés : la dispersion des déplacements chimiques est élargie par les effets de désordre de substitution. Par exemple, dans des verres simples silicatés, le simple fait de changer de cation alcalin engendre également des déplacements des contributions [Mägi *et al.*, 1984], [Murdoch *et al.*, 1985].

L'ajout d'atomes d'aluminium [Lippmaa *et al.*, 1984], de bore [Nanba *et al.*, 2004], ou encore de zirconium [Angeli *et al.*, 2006] modifient également les déplacements chimiques des unités Q^n .

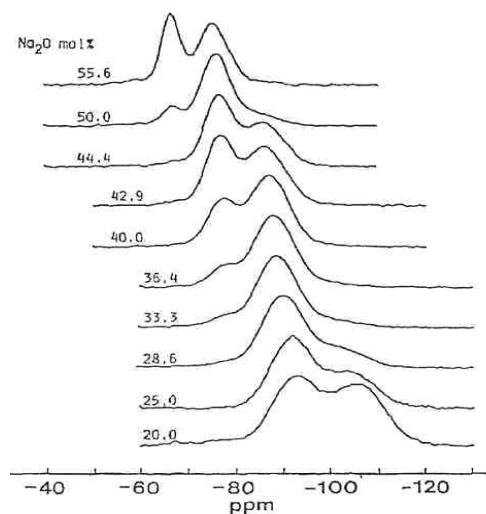


Figure 41. Spectres de RMN MAS de ^{29}Si de verres $(1-x)\text{SiO}_2 - x\text{Na}_2\text{O}$, d'après [Maekawa *et al.*, 1991]

II.1.c. RMN MAS de ^{11}B

La RMN MAS de ^{11}B est une méthode très efficace qui permet de quantifier la coordinence des atomes de bore (B^{III} ou B^{IV}). La large bande entre 3 et 20 ppm est attribuée aux atomes de bore tricoordinnés et le pic fin vers 0 ppm aux sites tétraédriques [Bunker *et al.*, 1990] (Figure 42).

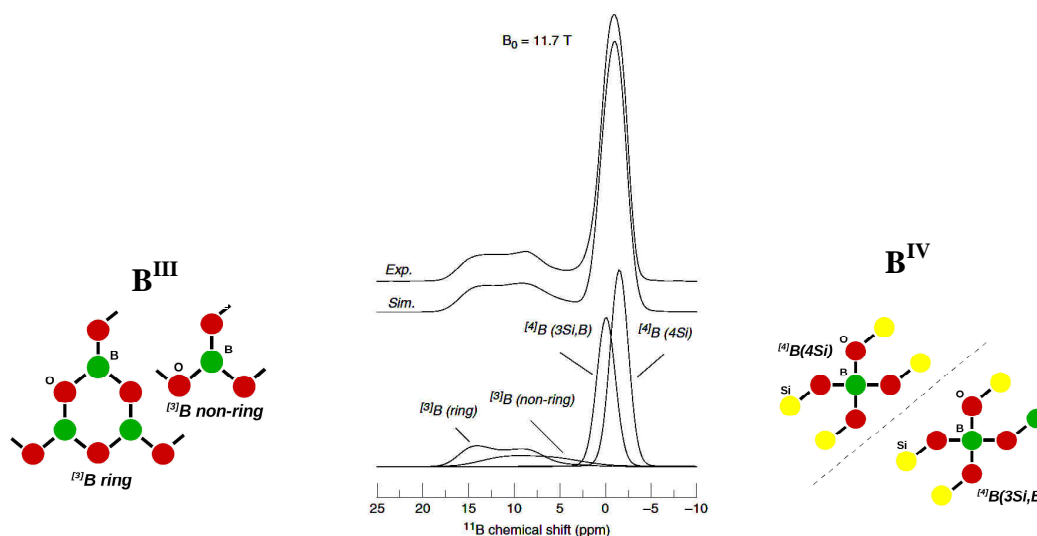


Figure 42. Exemple de déconvolution d'un spectre de RMN MAS de ^{11}B d'un verre sodocalcique borosilicaté (11,7 T), d'après [Angeli *et al.*, 2010] et représentation schématique des différentes contributions

Le signal B^{III} est en fait constitué de deux sites qui correspondent à un site BO_3 ring (un atome de bore dans des anneaux boroxols -i.e. dans des unités boratées) et à un site BO_3 non ring (un atome de bore dans des unités silicatées) dans les familles de verres qui nous concernent.

Il est également possible de discriminer, au sein des sites tétraédriques, la contribution due à un B^{IV} lié à un atome de bore et trois atomes de silicium (motif structural caractéristique de l'unité danburite) de la contribution d'un B^{IV} lié à quatre atomes de silicium et donc aucun atome de bore (motif structural caractéristique de l'unité reedmergnerite) [Angeli *et al.*, 2010].

II.1.d. RMN MAS de ^{17}O

Pour obtenir un rapport signal / bruit suffisant, il est nécessaire d'enrichir les verres en ^{17}O (car cette forme isotopique est naturellement très peu abondante – 0,038% seulement), l'oxygène étant majoritairement sous forme de ^{16}O , espèce qui possède un spin nucléaire nul.

Comme le noyau de ^{17}O possède un spin $I=5/2$, des interactions quadrupolaires sont mises en jeu et provoquent un élargissement du signal. De plus, le spectre obtenu par RMN MAS est particulièrement complexe car il y a de nombreux recouvrements de différentes contributions. Pour les distinguer, il est nécessaire de faire intervenir une seconde dimension (RMN MQMAS). Des exemples sont présentés sur la Figure 43.

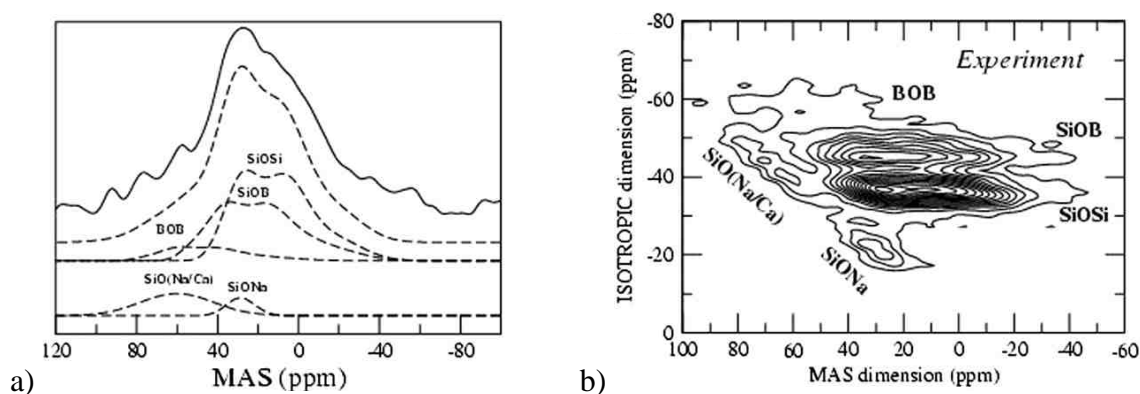


Figure 43. Spectres de RMN MAS (a) et MQMAS (b) de ^{17}O d'un verre sodo-calcique borosilicaté, d'après [Angeli *et al.*, 2008]

II.1.e. RMN MAS de ^{23}Na

Les spectres de RMN de ^{23}Na peuvent aider à distinguer les ions sodium qui sont associés à des oxygènes non-pontants de ceux qui servent de compensateur de charges auprès des atomes de bore tétraédriques. Néanmoins comme ^{23}Na possède un spin de $I=3/2$, et subit un élargissement quadrupolaire, les deux signaux précédemment cités ne sont pas clairement visibles (recouvrement). De plus, pour de nombreuses compositions, la sphère de coordination

des oxygènes autour d'un sodium donné est susceptible d'inclure les oxygènes pontants et ceux non-pontants.

Beaucoup de paramètres peuvent entrer en ligne de compte pour le déplacement chimique du ^{23}Na . Il existe par exemple, une corrélation linéaire entre la longueur de la liaison Na-O et le déplacement chimique de ^{23}Na dans les cristaux silicatés [Xue et Stebbins, 1993]. Un déplacement chimique vers des valeurs plus positives traduit une liaison plus covalente lorsque la concentration en oxygènes non-pontants augmente [Gee *et al.*, 1997]. La taille du cation (dans le cas de substitution) a aussi une incidence sur le déplacement chimique (et sur la coordinence) de l'ion sodium [Stebbins, 1998], tout comme la constante de couplage quadrupolaire [Maekawa *et al.*, 1997]. Grâce à ce genre d'informations, il est possible de remonter à des évolutions de la distance Na-O : en effet, plus la distance Na-O devient importante et plus l'ion sodium se comporte comme un compensateur de charge (et est moins localisé près d'oxygènes non-pontants) [Angeli *et al.*, 2000].

Deux exemples de spectres de verres borosilicatés sont montrés par la Figure 44 et présentent le déplacement chimique du ^{23}Na en fonction du rôle majoritaire de l'ion sodium (plutôt près des oxygènes non-pontants ou plutôt compensateur de charge). Les noms 30.10.60 et 5.35.60 correspondent respectivement aux pourcentages molaires de Na_2O , B_2O_3 , SiO_2 introduits dans l'échantillon.

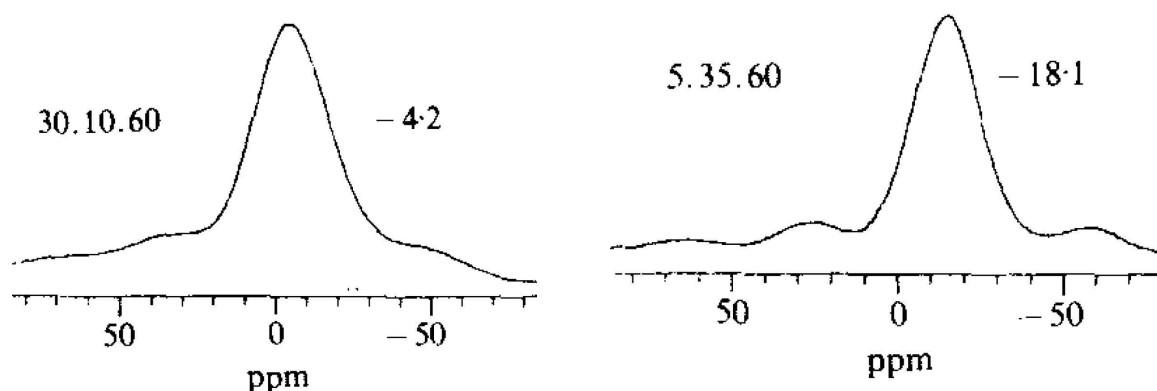


Figure 44. Spectres de RMN MAS de ^{23}Na de verres sodo-borosilicatés (30-10-60 : ion sodium majoritairement en oxygène non-pontant et 5-35-60 : ion sodium majoritairement en compensateur de charges), d'après [Bunker *et al.*, 1990]

II.2. SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman permet de caractériser globalement la structure à courte et moyenne distance de nos échantillons en faisant apparaître différents modes de vibrations caractéristiques des réseaux borosilicatés. Les échantillons peuvent se présenter sous forme de monolithe ou de poudre. Plusieurs pointés sont réalisés pour garantir l'homogénéité ou non de l'échantillon à l'échelle de la taille du faisceau laser (micron).

II.2.a. Conditions expérimentales

Les verres (sains et altérés) ont été caractérisés par spectroscopie Raman à température ambiante en utilisant un spectromètre Jobin Yvon Aramis équipé avec une caméra CCD. Avant toute caractérisation, l'appareil est étalonné avec un cristal de silicium (pic à 520 cm^{-1}). La longueur d'onde d'excitation est de 325 nm (ou dans le bleu à 473 nm , pour les verres qui fluorescent trop dans l'ultra-violet) et la résolution spectrale est de 2 cm^{-1} (réseau 2400 tr/mm). Les spectres obtenus sont traités en enlevant la ligne de base (plusieurs points - fonction linéaire) et sont normalisés par rapport à l'aire globale du spectre. Le logiciel Labspec est utilisé pour les déconvolutions. Les spectres ont été acquis au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) à Lyon.

II.2.b. Cas des verres borosilicatés

Les bandes obtenues sur les spectres de verres borosilicatés peuvent être attribuées à des modes vibrationnels d'unités silicatées, boratées ou borosilicatées. Comme la plupart des verres borosilicatés contiennent une part beaucoup plus importante de Si que de B, les modes vibrationnels correspondants aux unités silicatées sont plus intenses en Raman.

Un exemple de spectre Raman d'un verre borosilicaté est représenté en Figure 45. La plupart des bandes dans la région $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ du spectre sont attribuées à des modes de déformation et d'élongation des liaisons pontantes Si-O-Si. Pour les verres de silicates alcalins, la fréquence de l'intensité maximale pour cette bande va de 435 cm^{-1} pour la silice amorphe à 545 cm^{-1} pour $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. La bande proche de 1100 cm^{-1} est attribuée à une vibration d'élongation symétrique d'un tétraèdre de SiO_4 avec un oxygène non-pontant (unité Q^3). La bande vers 950 cm^{-1} représente la vibration d'élongation symétrique d'un tétraèdre de SiO_4 avec deux oxygènes non-pontants (unité Q^2) [McMillan, 1984].

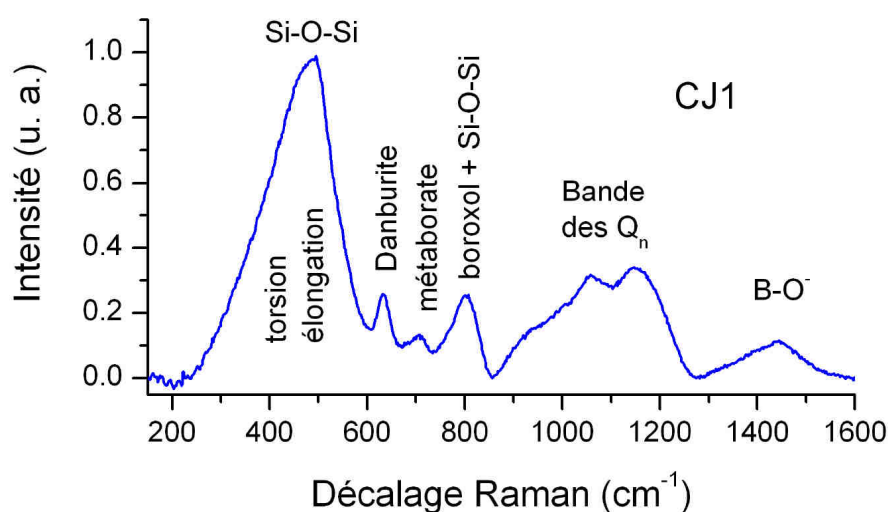


Figure 45. Exemple de spectre Raman obtenu sur un verre borosilicaté de composition $68\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 14\text{Na}_2\text{O}$, d'après [de Bonfils, 2007]

Les bandes associées à des structures boratées sont moins intenses que les bandes silicatées. Les faibles bandes présentes de 1300 à 1500 cm^{-1} sont associées aux vibrations de groupements BO_3 . Un épaulement vers 804 cm^{-1} peut être attribué aux atomes de bore trigonaux dans des anneaux boroxols. Les bandes dans la région 700 à 800 cm^{-1} sont associées à des anneaux boratés contenant des atomes de bore trigonaux ou tétraédriques.

Les bandes vraiment caractéristiques des environnements borosilicatés (i.e. avec des connections de type Si-O-B) sont peu nombreuses : la bande vers 630 cm^{-1} représente un environnement de type danburite (un atome de bore relié à un atome de bore et trois atomes de silicium) et celle vers 515 cm^{-1} la reedmergnerite (un atome de bore lié à quatre atomes de silicium). Cette dernière bande est souvent cachée par les signaux caractéristiques du réseau silicaté.

II.3. SPECTROSCOPIES DE FLUORESCENCE

II.3.a. Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de luminescence permet d'obtenir le signal de l'ion europium III au sein du réseau vitreux. Dans ce cas, c'est l'échantillon dans sa globalité qui est sondé (poudre ou monolithe).

Les mesures de fluorescence continue ont été réalisées à température ambiante et à 77 K (azote liquide) à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm (vert) sur un appareil Renishaw RM 1000 (1800 tr/mm). Les données ont été collectées via une caméra ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) (Andor). Les spectres ont été acquis à Lyon au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML). Certains spectres ont également été acquis à température ambiante et à 77 K à une longueur d'onde d'excitation de 320 nm au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (site LCMCP-ENSCP). Les spectres d'excitation y ont aussi été enregistrés pour une longueur d'onde d'émission de 611 nm.

II.3.b. Spectroscopie de Fluorescence en excitation sélective (FLN : Fluorescence Line Narrowing)

Cette technique permet de sonder **sélectivement** l'environnement local de l'ion europium III au sein de la matrice avec une très bonne résolution. Après traitement des données, il est possible de remonter à des informations concernant l'environnement local de l'ion europium III.

Les mesures ont été effectuées à 77 K en utilisant un doigt froid rempli d'azote liquide et placé dans un cryostat possédant des fenêtres optiques, ceci afin de s'affranchir des effets de température. Le laser utilisé est un laser accordable OPO (EKSPLA) relié à un monochromateur. Le signal de luminescence est dispersé par un réseau à 1200 tr/mm (pour les spectres à déconvoluer : transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$) et par un réseau à 300 tr/mm (pour les

spectres de vue d'ensemble : transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$). Les données ont été collectées via une caméra ICCD (Andor) avec un délai de 100 ns et une porte temporelle de 1 ms. Les déconvolutions des spectres ont été effectuées en utilisant le logiciel Labspec. Les spectres ont été acquis à Lyon au sein du LPCML.

II.3.c. Déclins de luminescence de l'euporium

Les déclins de luminescence sont des outils complémentaires qui permettent d'appuyer l'existence ou non de différents sites pour les terres rares. Ils mesurent la variation de l'intensité d'émission en fonction du temps à la suite d'une excitation brève.

Le montage expérimental consiste en un laser YAG pulsé qui pompe un laser OPO (Optical Parametric Oscillator). Les données sont collectées via une caméra ICCD. Les mesures de déclins de luminescence ont été enregistrées à 77 K sur de la poudre pour l'ion euporium III : avec un réseau 300 traits, $\lambda_{\text{excitation}}=266$ nm et $\lambda_{\text{émission}}=611$ nm (transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

Les spectres ont été acquis à Paris au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (site LCMCP-ENSCP).

II.4. SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY (SIMS)

Cette technique permet d'acquérir des profils en composition (notamment pour les couches d'altération) sur des échantillons plans. La spectrométrie de masse d'ions secondaires émet des ions secondaires sous l'impact d'un faisceau d'ions primaires Bi_3^+ . Dans notre cas, les couches d'altération sur monolithes étant très épaisses (plus de 40 μm), des cartographies SIMS ont été effectuées sur des sections polies de monolithes altérés. Un profil peut ainsi être obtenu avec une résolution latérale de 300 nm. Les profils ont été réalisés par la société Biophy Research sur un appareil TOF5-IONTOF.

II.5. SAXS (SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING) ET USAXS

La diffusion de rayons X aux petits angles (ou SAXS) permet de remonter aux surfaces spécifiques et à la porosité (diamètre des pores, rugosité des pores) des verres altérés. Les échantillons (granulométrie 20-40 μm) sont mélangés dans une suspension de xanthane (10 g/L) pour éviter leur sédimentation. Les verres altérés étudiés ne sont pas préalablement séchés. Le mélange échantillon et xanthane est ensuite placé dans une cellule et est maintenu par deux feuilles de kapton. L'anode tournante utilisée est en cuivre et les diagrammes de diffusion sont acquis sur une gamme de q allant de 0,01 à 0,80 \AA^{-1} . Pour l'Ultra-SAXS (USAXS), la gamme de q va de $4,1 \cdot 10^{-4}$ à 0,04 \AA^{-1} .

Le traitement des données des verres sains et altérés à $j=1$ et à $j=90$ est basé sur [Spalla *et al.*, 2003], [Spalla *et al.*, 2004]. Les spectres ont été acquis au CEA de Saclay au

sein du Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS).

II.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'une part de vérifier l'homogénéité des verres sains à l'échelle du micron et d'autre part de caractériser la couche d'altération. Il est ainsi possible de mesurer l'épaisseur de couche altérée, d'observer l'existence de phases cristallisées (microns) ou de réaliser des pointés dont la poire d'excitation correspond environ à $1 \mu\text{m}^3$. Des cartographies élémentaires (semi-quantitatives) peuvent être réalisées.

Deux microscopes électroniques ont été employés au sein du CEA Marcoule. Le microscope électronique à balayage Jeol JSM 6330F à effet de champ (15 kV de tension d'accélération) est équipé avec un spectromètre EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer - logiciel IMIX) tout comme le Zeiss Supra 55.

Les échantillons sont observés après avoir été recouvert par une fine couche de platine pour éviter les effets de charge. Certains échantillons ont été observés en section polies. Pour cela, les échantillons ont été préalablement enrobés dans de la résine puis polis. Le polissage est réalisé sous eau et au micron avec des disques diamant.

II.7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

La caractérisation d'échantillon par transmission nécessite une épaisseur très fine des échantillons pour laisser passer les électrons (environ une centaine de nanomètre). Pour cela, des lames minces ont été réalisées par FIB (Focused Ion Beam) au sein du Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) à l'Université d'Aix-Marseille par Martiane Cabié. Suite à un repérage de la zone à découper grâce au MEB, une lame mince est découpée à l'aide d'un faisceau d'ions gallium. Par la suite, la lame est déposée sur une grille MET en cuivre recouverte d'un film de carbone. Les observations ont été faites sur un appareil FEI Tecnaï G20 qui possède un canon à émission de champ (FEG) et un dispositif de balayage (STEM) permettant l'acquisition d'images en champ sombre ou en champ clair. Il est également possible de réaliser des pointés de compositions (EDX) de quelques dizaines de nanomètres.

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

III.1. ELABORATION ET PREPARATION DES VERRES

III.1.a. Synthèse des verres par fusion

Les verres ont été préparés à partir de mélanges de poudres de SiO_2 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , CaO , La_2O_3 , Eu_2O_3 et Nd_2O_3 fondus pendant 3 h à 1300°C ou $1450^\circ\text{C}^\dagger$ après un palier de

[†] 1450°C a été la température d'élaboration utilisée pour les verres $0\text{Ca}4\text{La}/\text{Na}$, $0\text{Ca}8\text{La}/\text{Na}$, $0\text{Ca}10\text{La}/\text{Na}$. Pour limiter la volatilisation du bore et du sodium du fait de la température élevée, il a été rajouté à la composition, 10% supplémentaire de bore et 5% de sodium pour ces compositions.

décarbonatation (700°C pendant 1 h), coulés sur plaque, puis refondus 2 h à 1300°C ou 1450°C dans des creusets Pt/Au ou Pt/Rh. L'histoire thermique du verre est représentée sur la Figure 46. Certains verres ont ensuite été recuits afin d'obtenir des barreaux dans des creusets en graphite à $T_{\text{recuit}} = T_g + 20^\circ\text{C}$ ½ h (610°C) suivi d'une descente à 60°C/h jusqu'à 400°C et d'un refroidissement suivant l'inertie thermique du four. La température de transition vitreuse a été déterminée à partir d'un verre de composition proche de la composition '4La/Si', elle est de 590°C. A partir de cette donnée, la température de recuit de 610°C a été utilisée pour l'ensemble des verres. Les barreaux obtenus ont ensuite été découpés et polis pour obtenir des monolithes de verre. Les compositions chimiques des verres ont été analysées par ICP et sont répertoriées en Annexe 2. Visuellement, les verres sont tous sans bulles et homogènes.

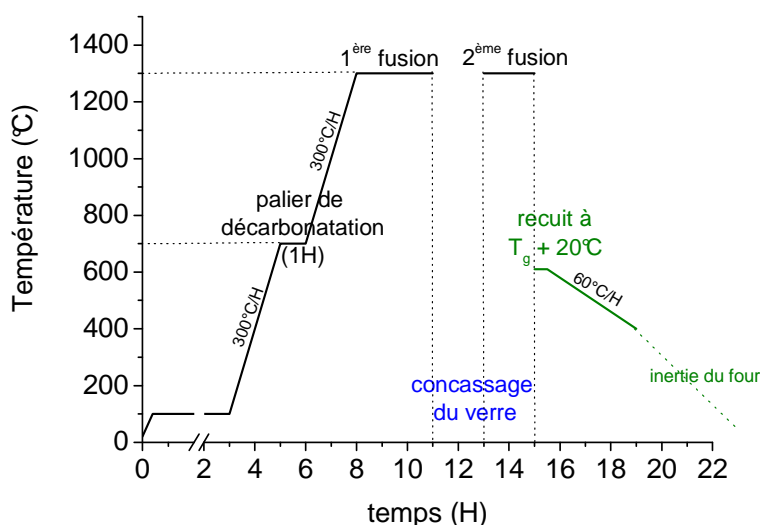


Figure 46. Profil thermique utilisé pour l'élaboration des verres

Remarque : Le verre 0Ca10La/Na a été refroidi par la technique du « marteau pilon » : le verre est coulé sur plaque puis rapidement écrasé à l'aide d'un pilon en cuivre afin de réaliser une trempe rapide. Sans cela, le verre devenait blanc à froid. Grâce à cette technique de trempe, le verre est transparent et homogène sans séparation de phase (à l'échelle des observations MEB).

III.1.b. Synthèse des verres enrichis en ^{17}O

A l'état naturel, l'oxygène 17, s'il existe, est très minoritaire (abondance de 0,038%) d'où la nécessité d'enrichir les verres en ^{17}O . Pour cela, ces verres sont obtenus en hydrolysant différents précurseurs d'alkoxydes dans de l'eau enrichie en ^{17}O par voie sol-gel [Angeli *et al.*, 2008]. Puis les verres sont élaborés par fusion dans un four sous argon pour empêcher l'oxygène 17 de s'échanger avec l'oxygène de l'air.

III.1.c. Préparation du verre pour les expériences de lixiviation

Le verre est tout d'abord broyé grossièrement au marteau puis plus finement avec un broyeur et des billes en carbure de tungstène. Entre chaque séquence de broyage, la poudre est tamisée afin de séparer les différentes granulométries qui nous intéressent, en l'occurrence les fractions 80-125 µm et 20-40 µm.

Une fois le verre broyé et tamisé, les fractions désirées sont retamisées longuement afin d'ôter les éventuelles fines (petites particules qui se fixent sur les grains par des liaisons électrostatiques) puis lavées à l'acétone. La sédimentation des particules est différente selon leur taille et suit la loi de Stokes suivante :

$$v = \frac{2r^2g(dp - df)}{9\mu} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} v : \text{vitesse limite de chute (m/s)} \\ r : \text{rayon de la sphère (m)} \\ g : \text{accélération de la pesanteur (9,81 m/s}^2\text{)} \\ dp : \text{densité de la particule} \\ df : \text{densité du fluide} \\ \mu : \text{viscosité dynamique du fluide (Pa.s)} \end{array} \right.$$

Or $v=h/t$ (h : hauteur du liquide en m et t : temps en s)

Le fluide utilisé est l'acétone car il est inerte vis-à-vis du verre. Le lavage est effectué plusieurs fois jusqu'à ce que l'acétone soit limpide (sauf pour les fractions inférieures à 20 µm qui sont lavées 3 fois).

Pour obtenir des granulométries inférieures, de fraction 5-10 µm par exemple, la séparation se fait par décantation (loi de Stokes) uniquement. Dans ce cas, à partir de poudres de granulométrie inférieure à 20 µm, une première décantation est réalisée pour éliminer la fraction 10-20 µm (qui reste au fond du premier bécher) puis le surnageant est à nouveau soumis à une deuxième décantation pour écarter les grains trop petits, inférieurs à 5 µm, qui restent dans le surnageant. Ainsi, la fraction granulométrique de 5-10 µm est récupérée dans le fond du deuxième bécher.

La surface spécifique est mesurée par BET (adsorption-désorption du krypton) afin d'obtenir les surfaces spécifiques de chaque poudre (Annexe 3). Les résultats BET ont été fournis par la société PRIMEVERRE.

Les barreaux de verres ont été découpés à la tronçonneuse Struers et les monolithes obtenus polis au micron avec une polisseuse équipée de disques diamant. Les densités et les températures de transition vitreuse des différents verres sont rassemblées dans l'Annexe 4.

III.2. PROTOCOLES DE LIXIVIATION DES VERRES

Les différents régimes d'altération des verres sont étudiés à 90°C, à deux pH différents : 7 et 9,5. Le **pH7** représente le pH de l'eau pure et de l'eau du COX (Callovo-

Oxfordien)[‡] tandis que le **pH9,5** correspond au pH d'équilibre qui est atteint habituellement en régime de vitesse résiduelle pour le verre SON 68.

Différents régimes de vitesse (vitesse initiale, chute de vitesse) sont étudiés avec les verres contenant des terres rares. Afin d'obtenir néanmoins des résultats d'altération des verres pendant la durée d'une thèse, les cinétiques d'altération vont être accélérées en augmentant la température de lixiviation (fixée à 90°C).

III.2.a. Préparation des solutions altérantes

Toutes les cinétiques d'altération sont effectuées à pH7 et 9,5 et à 90°C. L'eau utilisée est de l'eau ultrapure (millipore, 18,2 MΩ.cm).

Pour les solutions tamponnées à pH7, un mélange de tris-hydroxyméthylaminomethane (0,2 mol/L) et d'acide nitrique (0,1 mol/L HNO₃) est utilisé.

Pour les solutions à pH9,5, un simple ajout de KOH est effectué en début d'expérience pour atteindre un pH initial de 9,5. Lors de la dissolution des verres, le pH n'évolue quasiment pas, compte tenu de leur composition (effet tampon du bore).

III.2.b. Mode dynamique : Vitesse initiale V_0

La vitesse initiale ou V_0 est mesurée via un 'test colonne', il s'agit d'un mode dynamique (avec renouvellement de solution). La granulométrie utilisée lors de cette expérience est la fraction 80-125 µm. Une colonne contenant environ 100 mg de verre, placée dans une étuve thermostatée, est traversée par un flux de solution (tamponnée à pH7) dont le débit est suffisant pour ne pas avoir rétroaction des éléments du verre sur la vitesse. Un schéma du montage expérimental est décrit par la Figure 47. En sortie, des prélèvements sont effectués régulièrement.

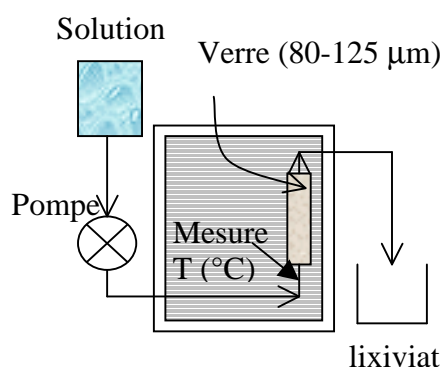


Figure 47. Schéma du montage 'test colonne'

[‡] Ce qu'on appelle eau du COX est en fait une eau synthétique qui reconstitue la composition de l'eau issue du site de Bure où il est envisagé un stockage des déchets vitrifiés. Cette eau a un pH de 7,2 à 25°C.

Le suivi de la cinétique s'effectue en dosant le silicium par colorimétrie (kit Spectroquant® de Merck) sur un spectrophotomètre Cary Varian UV-visible. Le silicium est choisi comme élément traceur car c'est le constituant majeur des verres. Une fois le dosage en silicium des prélèvements effectués, il est possible de tracer une courbe des pertes de masse normalisées de Si en fonction du temps. De même, le dosage du bore a aussi été réalisé sur certaines altérations.

Les pertes de masse normalisées (NL) s'expriment sous la forme de :

$$NL_{Si} = \sum \left(\frac{[Si] \times \text{débit} Q}{S_{\text{poudre}} \times x_{Si}} \times \Delta t \right) \text{ avec } \begin{cases} NL_{Si} : \text{perte de masse normalisée en g/m}^2 \\ [Si] : \text{concentration dosée par colorimétrie (g/m}^3) \\ \text{Débit } Q : \text{débit en m}^3/\text{j} \\ S_{\text{poudre}} : \text{surface spécifique de la poudre de verre (m}^2) \\ \Delta t : \text{temps en jours entre deux prélèvements} \\ x_{Si} : \text{fraction de Si : } x_{Si} = \%mass_{SiO_2} \times \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \end{cases}$$

V_0 : vitesse initiale de dissolution ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)

La vitesse de dissolution du verre est obtenue en calculant la pente de cette droite. Cette valeur correspond au V_0 (vitesse initiale de dissolution) si la dissolution est congruente, c'est-à-dire, lorsque les vitesses de dissolution du silicium, du bore et du sodium sont similaires.

Il est également à noter que l'évolution dans le temps de la surface de verre est calculée à l'aide d'un modèle à cœur rétrécissant. Pour appliquer cette correction, les grains de verre sont assimilés à des sphères, la surface corrigée est donc $S_{cor} = S_0 \times \left(\frac{m}{m_0} \right)^{2/3}$ avec

$$\begin{cases} m_0 : \text{masse de poudre initiale (en g)} \\ m : \text{masse de poudre (en g) à un temps donné} \\ S_0 : \text{surface de verre introduite initialement en m}^2 \end{cases}$$

III.2.c. Mode statique : Régime de chute de vitesse



Figure 48. Savillex® pour tests statiques

Le mode statique (sans renouvellement de solution) permet d'atteindre des progrès de réaction élevés de façon relativement rapide (accessibles le temps d'une thèse). Pour cela, il est possible de moduler le rapport S/V (c'est-à-dire le ratio surface de verre sur volume de solution) pour accéder à des états d'altération plus ou moins avancés. Plus le S/V est grand et plus les progrès de réaction élevés sont atteints rapidement.

L'expérience se fait en condition statique, à 90°C. Du fait de la température élevée, les savillex® (Figure 48) sont placés dans

d'autres savillex® contenant un fond d'eau afin de limiter au maximum les pertes par évaporation. Un contrôle par pesée est également effectué. Le pH est mesuré à 90°C dans le réacteur lors de chaque prélèvement de solution.

Des prélèvements d'échantillons sont réalisés selon l'échéancier suivant : jour = 1, 3, 7, 14, 28, 56, 90, 182, 360... Les prélèvements sont dosés par ICP-AES ; en parallèle, le bore est aussi dosé par colorimétrie. Il a été choisi de doser le bore dans les tests statiques car c'est un élément traceur, c'est-à-dire que dans ces régimes de vitesses, il est entièrement relâché dans la solution et est non retenu dans la couche d'altération contrairement au silicium. Par ailleurs, sa présence dans les phases cristallisées est également négligeable [Scheetz *et al.*, 1985]. Les prélèvements effectués sont ultrafiltrés (10 000 Daltons) puis acidifiés pour le dosage par ICP-AES et filtré avec un filtre 0,45 µm pour le dosage du bore par colorimétrie. Les analyses ICP-AES sont réalisées au sein du Service Central d'Analyse du CNRS de Solaize.

Les pertes de masse normalisées permettent de comparer les cinétiques de dissolution des éléments entre eux. Elles s'expriment sous la forme :

$$NL_i (g.m^{-2}) = \frac{[C_i](mg/L)}{x_i \times S/V (m^{-1})} \text{ avec } S/V = \text{surface de verre} / \text{Volume de solution}$$

Ici aussi, le modèle à cœur rétrécissant est pris en compte, il intervient au niveau du S/V qui varie au cours du temps.

Par la suite, les facteurs de rétention des éléments dans la couche altérée peuvent être calculés à partir des pertes de masse normalisées de l'élément traceur (bore ou sodium par exemple) :

$$\text{Facteur de rétention de } i = 1 - \left(\frac{NL_i}{NL_{\text{traceur}}} \right).$$

Il est par la suite possible de calculer la composition de la couche d'altération constituée du gel et éventuellement de phases néoformées.

Durant cette étude, un **S/V=15 cm⁻¹** sera utilisé pour comparer les cinétiques d'altération des verres riches en terres rares à ceux riches en zirconium (même protocole que [Cailleteau, 2008]), la poudre de verre choisie est de fraction granulométrique **20-40 µm**.

D'autres expériences ont également été lancées spécifiquement pour compléter la caractérisation des couches d'altération :

- afin d'obtenir un spectre RMN de ¹⁷O pour décrire la structure de la couche d'altération, deux expériences de lixiviation dans de l'eau enrichie en ¹⁷O (40%) ont été menées (pH7 et 9,5) avec un rapport S/V très élevé (V=2 mL et poudre de verre de granulométrie **2-5 µm**) sur le verre 4La ;

- afin d'observer l'environnement de l'ion europium III au sein de la couche d'altération, il est nécessaire d'altérer les verres à plus de 99%. En effet, en fluorescence par

excitation sélective (FLN - Fluorescence Line Narrowing), pour s'affranchir du signal du verre sain, il faut atteindre des degrés d'altération extrêmes. Pour avoir une altération à cœur, la taille des grains doit être diminuée. C'est pour cela que la granulométrie 5-10 μm a été choisie. Une granulométrie de poudre de verre de **5-10 μm** (et parfois ajout de monolithes) est employée tout en conservant un rapport $S/V=15\text{ cm}^{-1}$ pour que ces expériences soient représentatives des cinétiques étudiées.

III.2.d. Dosage des éléments en solution

Seuls le silicium et le bore peuvent être dosés rapidement et régulièrement au sein de notre laboratoire en utilisant la colorimétrie du silicium et du bore :

Le spectrophotomètre CARY Varian 50 UV-visible à simple faisceau est utilisé avec des kits de dosages Spectroquant[®].

La gamme de dosage du silicium est de 0,005-5 mg/L. Dans une solution sulfurique, les ions silicates forment avec les ions molybdates un hétéropolyacide jaune. Celui-ci est réduit en bleu de silicomolybdène qui est dosé par photométrie ($\lambda=820\text{ nm}$).

La gamme de dosage du bore est de 0,05-2 mg/L. Dans une solution faiblement acide, les borates forment avec l'azométhine H un composé jaune qui est dosé par photométrie ($\lambda=415\text{ nm}$).

Remarque : Pour les prélèvements effectués lors des tests colonnes à pH7, les solutions n'étant que peu diluées pour le dosage et contenant des quantités importantes de tampon tris-hydroxyméthylaminométhane / HNO_3 , le protocole de dosage du silicium a été modifié : l'étalonnage s'effectue avec de l'eau contenant du tris-hydroxyméthylaminométhane et HNO_3 . Le premier réactif du kit (Si-1) est rajouté à hauteur de 5 voire 6 gouttes au lieu des 3 mentionnées dans le mode d'emploi, ceci afin d'atteindre la gamme de pH comprise entre 1,2-1,6. C'est dans cette gamme de pH que la réaction suivante (et colorée) doit se produire.

Pour les prélèvements effectués lors des chutes de vitesse, les solutions sont extrêmement diluées, de ce fait, l'étalonnage est réalisé avec de l'eau ultrapure et le dosage suit à la lettre le protocole du kit.

Tous les éléments sont en parallèle dosés en ICP-AES par le Service Central d'Analyse du CNRS de Solaize pour les expériences en mode statique.

III.2.e. Calculs d'incertitudes

Afin d'encadrer les résultats obtenus pour les différentes expériences de lixiviation, des calculs d'incertitudes ont été mis en œuvre. Les méthodes de calculs des incertitudes sont basées sur le guide Eurachem [**Eurachem**] pour les calculs des incertitudes types composées et sur le logiciel Lumière 5.49 pour les incertitudes des régressions linéaires.

Chapitre 3. Influence du lanthane sur la structure du réseau vitreux

Au cours de ce chapitre, nous tenterons de comprendre l'effet des ions lanthane sur la structure du réseau vitreux en utilisant la spectroscopie RMN du solide haute-résolution (c'est-à-dire avec rotation de l'échantillon à l'angle magique : MAS) et la spectroscopie Raman. En effet, nous avons précédemment vu que pour des raisons pratiques (chapitre 2), l'étude de verres au lanthane devait être privilégiée du fait du caractère diamagnétique de cette terre rare, ce qui permet de s'affranchir des effets d'élargissement paramagnétique (perte de résolution du spectre). Néanmoins, préalablement, trois verres de composition identique (avec 4%mol TR_2O_3) mais contenant les trois terres rares sélectionnées (lanthane, néodyme et europium) ont été synthétisés. La seule technique de caractérisation structurale non sensible aux propriétés paramagnétique et optique apportant une vue d'ensemble se trouve être la spectroscopie Raman. Les spectres Raman de ces verres sont présentés en Figure 49, ils ne montrent pas de différence flagrante suivant la nature de la terre rare.

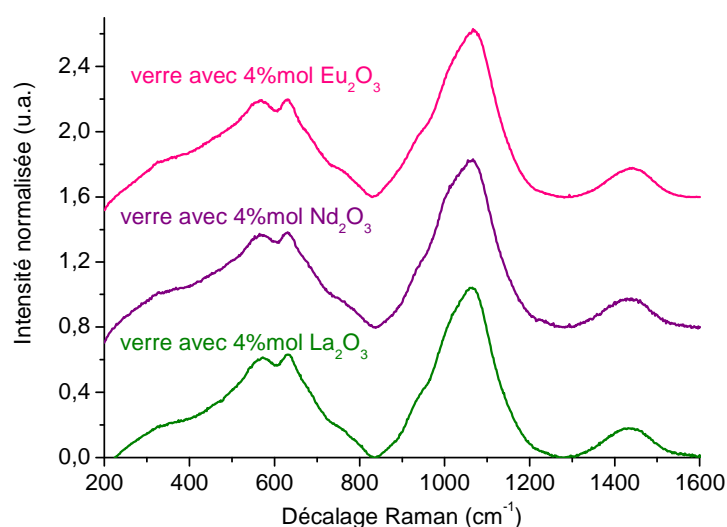


Figure 49. Spectres Raman de verres de même composition mais possédant 4% mol de trois oxydes de terres rares différents (La, Nd, Eu)

Par ailleurs, A. Quintas a montré que le changement de nature de la terre rare a relativement peu d'effet sur la structure du réseau vitreux de verres aluminoborosilicatés [Quintas, 2007]. La nature de la terre rare (Lu, Y, La) modifie légèrement la proportion des atomes de bore tétracoordinés. Un léger décalage des bandes en Raman est aussi attribué à la variation de la force de champ suivant la nature de la terre rare (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Yb, Lu) [Quintas, 2007]. On assimilera alors les terres rares au lanthane pour les caractérisations structurales.

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler sur des verres borosilicatés simples à partir d'un verre de base de composition $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$. Une première série de verres à teneur variable en oxyde de lanthane a été synthétisée ($0\text{Ca}x\text{La}/\text{Na}$ jusqu'à $x=10\%$ mol La_2O_3). Elle a été ensuite comparée à une seconde série de verres à teneur variable en oxyde de calcium ($x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$ jusqu'à $x=10\%$ mol CaO). Dans chacune de ces séries, l'oxyde de lanthane ou de calcium est substitué à l'oxyde de sodium (x mol de La_2O_3 ou de CaO pour x mol de Na_2O). La composition globale de ces verres s'exprime ainsi : $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - (20-x)\text{Na}_2\text{O} - x\text{CaO}$ ou $x\text{La}_2\text{O}_3$.

Quel est le rôle de l'ion lanthane au sein de la matrice vitreuse ? Quels sont les impacts de la substitution de l'oxyde de sodium par de l'oxyde de lanthane sur la coordinence des atomes de bore, la connectivité du silicium, l'environnement des ions sodium ? Ce sont autant de questions auxquelles nous tenterons de répondre dans ce chapitre.

Dans un premier temps, les spectres Raman permettent d'avoir une vue d'ensemble sur les changements provoqués par les substitutions. Ensuite, ces observations seront affinées, quantifiées et discutées en utilisant la spectroscopie RMN MAS des différents noyaux majoritaires constituant les verres : isotopes ^{29}Si , ^{11}B , ^{23}Na et ^{17}O .

I. VUE D'ENSEMBLE DE LA MATRICE VITREUSE

La spectroscopie Raman permet d'avoir une vue d'ensemble sur la structure vitreuse. Un spectre Raman caractéristique d'un verre borosilicaté est présenté sur la Figure 50.

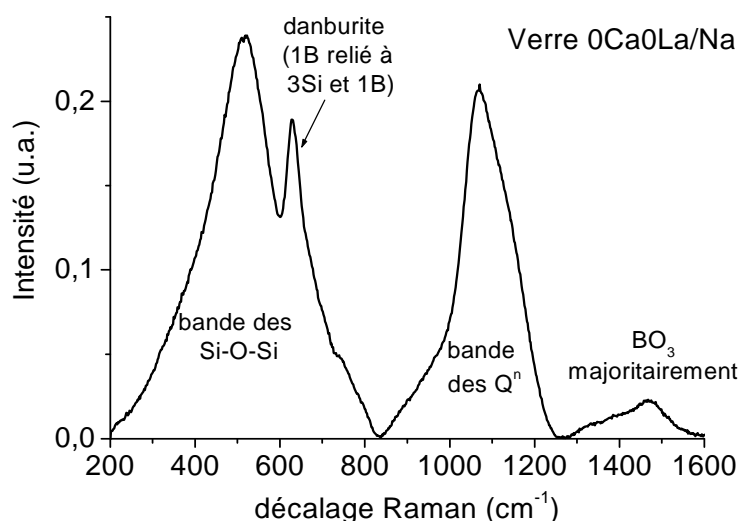


Figure 50. Spectre Raman caractéristique d'une matrice vitreuse borosilicatée (ici, verre $0\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$ de composition $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$)

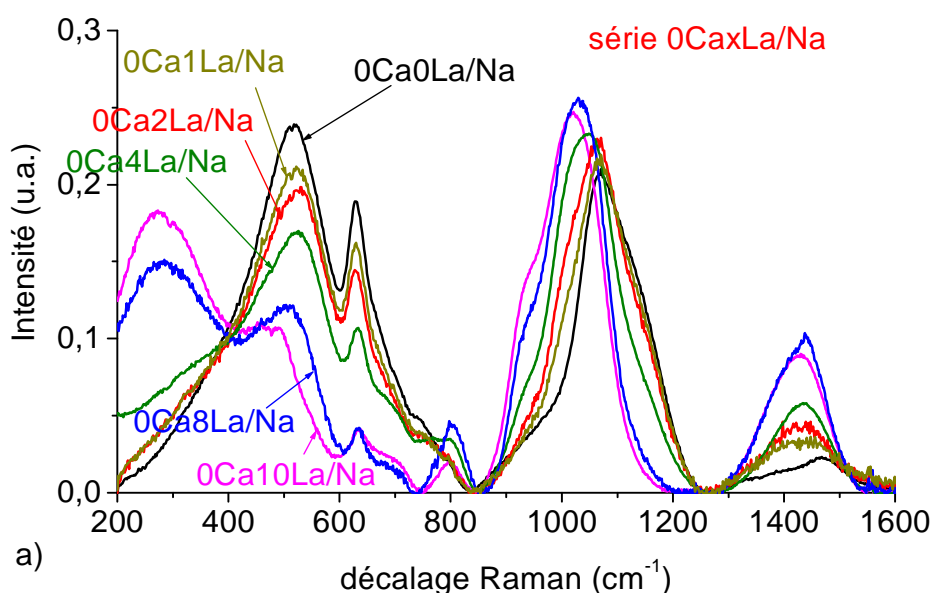
Trois régions distinctes sont observables. La première se trouve de 200 à 850 cm^{-1} : la large bande de 300 à 700 cm^{-1} est attribuée aux modes de flexion de Si-O-Si [McMillan, 1984]. Dans cette zone peut également être présente la contribution caractéristique d'un BO_4 relié à quatre atomes de silicium comme dans l'unité reedmergnerite (515 cm^{-1}) [Bunker et

al., 1990]. Le pic présent vers 630 cm^{-1} est caractéristique d'un BO_4 relié à un atome de bore et trois atomes de silicium comme dans l'unité danburite [Bunker *et al.*, 1990]. L'épaule vers 750 cm^{-1} peut être attribué à des liaisons B-O-B dans des anneaux avec des BO_4 [Li *et al.*, 2001 a]. On observe l'apparition d'un épaule vers 270 cm^{-1} en présence de terres rares (étirements de la liaison TR-O) [Li *et al.*, 2001 a].

La seconde région est constituée par une large bande de 850 à 1275 cm^{-1} , attribuée au mode d'élongation des liaisons Si-O dans les espèces Q^n (Q^n correspondant aux unités SiO_4 tétraédriques avec n = nombre d'oxygènes pontants) [McMillan, 1984].

La dernière région est caractérisée par une bande de 1300 à 1600 cm^{-1} représentant le mode de vibration des groupements BO_3 [Bunker *et al.*, 1990]. Cette bande peut être également associée à des pyroborates (1285 - 1300 cm^{-1}) [Kamitsos *et al.*, 1987], à des chaînes et anneaux métaborates (1300 - 1600 cm^{-1}) [Li *et al.*, 2001 a] ou encore à des BO_3 avec deux composantes [Akagi *et al.*, 2001] : une contribution d'une unité BO_3 associée à un BO_4 et une autre associée à un BO_3 .

La substitution d'oxyde de sodium par de l'oxyde de calcium ou de lanthane à un effet important sur toute la structure vitreuse, les spectres correspondants sont présentés sur la Figure 51. Quasiment toutes les bandes caractéristiques des différentes espèces (silicatées, boratées, borosilicatées) sont modifiées.



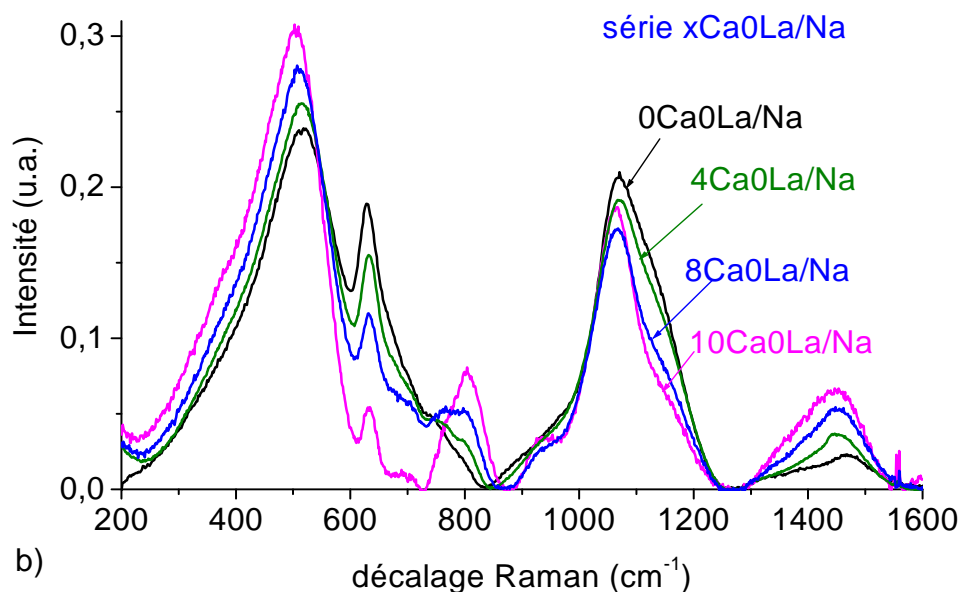


Figure 51. Spectres Raman normalisés sur l'aire totale des séries de verres a) au lanthane $0\text{Ca}x\text{La}/\text{Na}$ b) au calcium $x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$ ($x\text{La}_2\text{O}_3$ et $x\text{CaO}$ sont respectivement substitués à $x\text{Na}_2\text{O}$ sur une composition de base $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - (20-x)\text{Na}_2\text{O} - x(\text{La}_2\text{O}_3 \text{ ou } \text{CaO})$)

Il apparaît que les effets semblent plus marqués en présence d'oxyde de lanthane qu'en présence d'oxyde de calcium. Ceci peut être attribué au fait que lorsqu'une mole d'oxyde est ajoutée, deux fois plus d'atomes de lanthane (La_2O_3) sont introduits par rapport au calcium (CaO). Si l'on voudrait comparer l'effet de l'introduction d'un même nombre de cations non alcalins, il faudrait par exemple comparer le verre $8\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$ (avec 8% mol CaO) avec le verre $0\text{Ca}4\text{La}/\text{Na}$ (avec 4% mol La_2O_3). Dans ce cas, la nature du cation a clairement un effet marqué sur la bande des Q^n car la bande des Q^n est clairement plus décalée vers les petits nombres d'onde pour le verre au lanthane que pour le verre au calcium.

I.1. EVOLUTIONS DES VIBRATIONS DES ESPECES SILICATEES

Pour les verres de la série au lanthane, la bande des Q^n ($850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) se décale vers les plus petits nombres d'onde avec l'ajout d'oxyde de lanthane (Figure 52). Cette observation a déjà été faite sur des verres très simples (Si-Na-La) mais avec une substitution différente : un oxyde de lanthane est substitué à 3 oxydes de sodium par Schaller [Schaller *et al.*, 1999]. Dans le cas de cette substitution, les auteurs supposent que l'ion lanthane, chargé $3+$, crée trois fois plus d'atomes d'oxygène non-pontants qu'un ion sodium. Si un ion lanthane remplace trois ions sodium, alors, en théorie, le ratio du nombre d'oxygène non-pontant par tétraèdre de silicium reste constant car le nombre d'oxygène non-pontant reste identique.

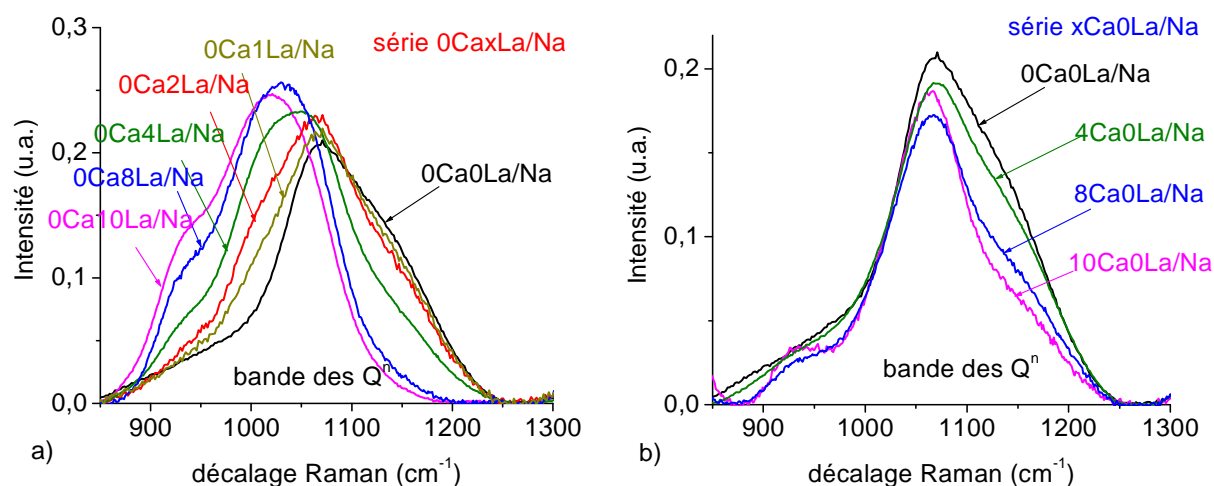


Figure 52. Zoom des spectres Raman sur la bande des Q^n ($850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) des séries de verres a) au lanthane $0\text{Ca}_x\text{La}/\text{Na}$ b) au calcium $x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$ ($x\text{La}_2\text{O}_3$ et $x\text{CaO}$ sont respectivement substitués à $x\text{Na}_2\text{O}$ sur une composition de base $60\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - (20-x)\text{Na}_2\text{O} - x(\text{La}_2\text{O}_3 \text{ ou } \text{CaO})$)

Ce comportement peut traduire une dépolymérisation du réseau, c'est-à-dire une formation d'entités Q^n avec des n plus petits [McMillan, 1984] et/ou l'apparition de groupements silicatés à proximité d'autres cations (ici, La^{3+}) [Schaller *et al.*, 1999]. Le décalage est d'autant plus marqué que la différence de force de champ entre le cation et l'ion sodium est grande. Plus la force de champ du cation sera élevée, plus l'interaction cation-atome d'oxygène non-pontant sera forte et par conséquent la liaison Si-O associée affaiblie, ce qui induit alors une vibration à plus faible énergie. Les forces de champ sont récapitulées dans le Tableau 4. Le décalage des fréquences vibrationnelles en fonction des ions du groupe III peut aussi être expliqué sur la base de l'électronégativité de M et la constante de force M-O (M= cations modificateurs) [Krol et Smets, 1984].

Tableau 4. Force de champ des cations Na^+ , Ca^{2+} et La^{3+} dans les oxydes

Elément	Na	Ca	La
Coordinance	VI	VI	VIII
Force de champ Z/a^2 (\AA^{-2})	0,19	0,36	0,47

Pour les verres de la série au calcium, l'ajout d'ions calcium au détriment d'ions sodium modifie légèrement la structure du réseau. A l'instar de ce qu'observaient Brawer *et al.* [Brawer et White, 1977] sur des verres silicatés de compositions $(1-x)\text{Na}_2\text{O} - x\text{CaO} - \text{SiO}_2$, l'interaction de Coulomb, qui induit que les liaisons Ca-O soient plus fortes que les liaisons Na-O du fait de la force de champ plus élevée de l'ion calcium par rapport à l'ion sodium, n'a qu'un effet mineur sur les vibrations de la bande des Q^n .

Dans le cas des verres au lanthane, le déplacement de la bande des Q^n est beaucoup plus marqué que pour la série au calcium. En effet, la force de champ de l'ion calcium est

moins élevée que celle de l'ion lanthane ce qui peut expliquer une telle différence. Ce déplacement très marqué en présence d'ions lanthane est cohérent avec celui observé sur les spectres Raman de Schaller *et al.* [Schaller *et al.*, 1999] reproduits sur la Figure 53.

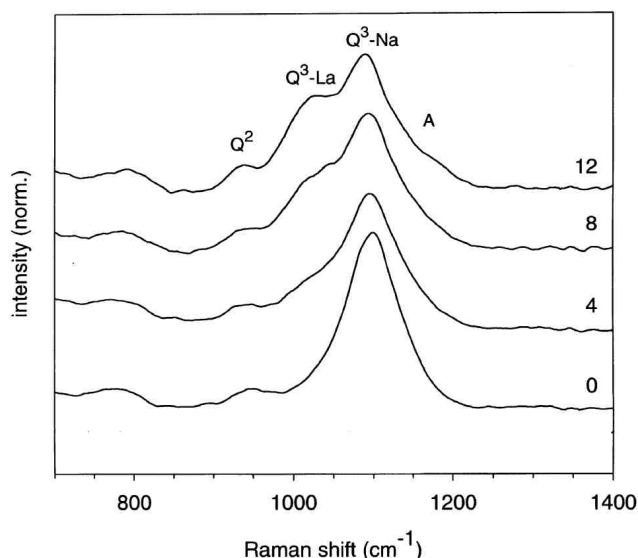


Figure 53. Spectres Raman (région de la bande des Q^n) d'une série de verre à NBO/T théorique constant ($1\text{La}_2\text{O}_3$ remplace $3\text{Na}_2\text{O}$) d'après [Schaller *et al.*, 1999]

Pour les verres de Schaller, la substitution est faite de telle sorte que le degré de polymérisation reste constant (à condition qu'un ion La^{3+} se comporte comme trois ions Na^+), ainsi ses spectres mettent clairement en évidence l'effet attribuable à la force de champ des ions terres rares.

I.2. EVOLUTIONS DES GROUPEMENTS BORATES ET BOROSILICATES

Par ailleurs, l'ajout d'oxyde de lanthane ou de calcium au détriment de l'oxyde de sodium provoque une augmentation de la bande associée principalement aux groupements BO_3 ($1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) ainsi qu'une diminution en intensité du pic caractéristique de la danburite (630 cm^{-1}) qui contient des atomes de bore tétracoordinnés (Figure 51). Ces ajouts semblent alors provoquer un changement de coordinence des atomes de bore. Cette observation sera étayée en utilisant la RMN MAS de ^{11}B .

I.3. EVOLUTION DE LA VIBRATION LA-O

Spécifiquement à la série des verres au lanthane, la contribution d'élongation La-O est clairement visible vers 270 cm^{-1} . L'intensité de cette bande est d'ailleurs cohérente avec les pourcentages d'oxyde de lanthane introduits car une corrélation linéaire entre les deux peut être tracée comme le montre la Figure 54.

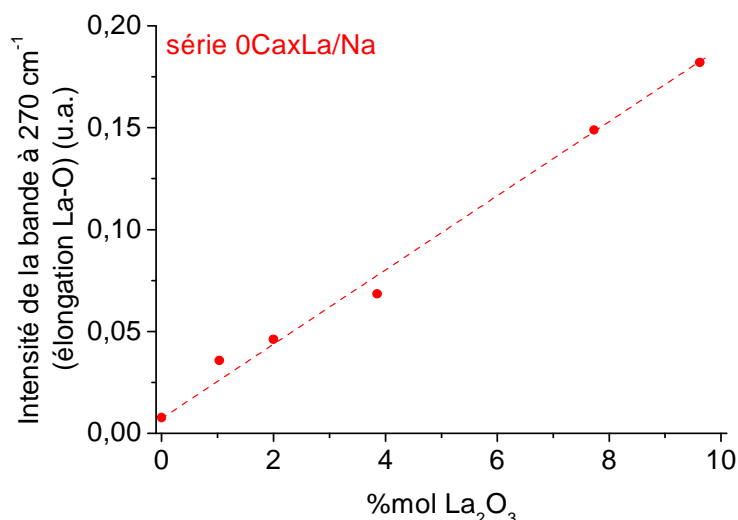


Figure 54. Corrélation entre l'intensité de la bande associée aux elongations La-O (270 cm^{-1}) et la teneur en oxyde de lanthane au sein des verres de la série 0CaxLa/Na - Les pointillés servent de guide visuel

I.4. EFFET DE L'OXYDE DE LANTHANE SUR LA STRUCTURE GLOBALE DU VERRE

La spectroscopie Raman met en évidence des changements structuraux importants dus à l'ajout d'oxyde de lanthane et d'oxyde de calcium. Ces changements affectent principalement la coordinence des atomes de bore et la connectivité du silicium. Plus la quantité d'oxyde de lanthane ou de calcium introduite au détriment d'oxyde de sodium est importante et plus les atomes de bore tétracoordinnés semblent être remplacés par des atomes de bore tricoordinnés. Enfin, la variation de la vibration d'elongation de Si-O traduit le remplacement progressif de liaisons Si-O-Na par Si-O-La ou Si-O-Ca.

Afin d'évaluer ces changements, il apparaît nécessaire de sonder localement l'environnement de ces noyaux grâce à la spectroscopie RMN. La matrice étant majoritairement constituée de silice, et un effet non négligeable sur la bande des Q^n ayant été mis en évidence, la partie suivante présente l'évolution de la connectivité du silicium à l'aide de RMN MAS de ^{29}Si .

II. CONNECTIVITE DES ATOMES DE SILICIUM

II.1. SPECTRES DE RMN MAS DE ^{29}Si

Les spectres de ^{29}Si sont sensibles à la nature des oxygènes (pontants ou non) présents dans les tétraèdres de SiO_4 . Pour exploiter ces données, la terminologie des Q^n est utilisée. n représente le nombre d'oxygènes pontants sur un tétraèdre de SiO_4 . Dans une matrice purement silicatée, les résonances pour les unités Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 et Q^0 apparaissent respectivement autour de -110 ; -90 ; -80 ; -74 et -70 ppm [Bunker *et al.*, 1990]. Néanmoins, la terminologie n'est plus la même dès que d'autres éléments sont ajoutés. Par exemple, dans

des verres simples silicatés, le simple fait de changer de cation alcalin engendre également des déplacements des contributions [Mägi *et al.*, 1984], [Murdoch *et al.*, 1985]. L'ajout d'atomes d'aluminium [Lippmaa *et al.*, 1984], de bore [Nanba *et al.*, 2004], ou encore de zirconium [Angeli *et al.*, 2006] modifient les contributions des spectres. Les positions des raies sont aussi répertoriées en fonction du nombre d'aluminium en second voisin. [Engelhardt *et al.*, 1985], [Hiet, 2009].

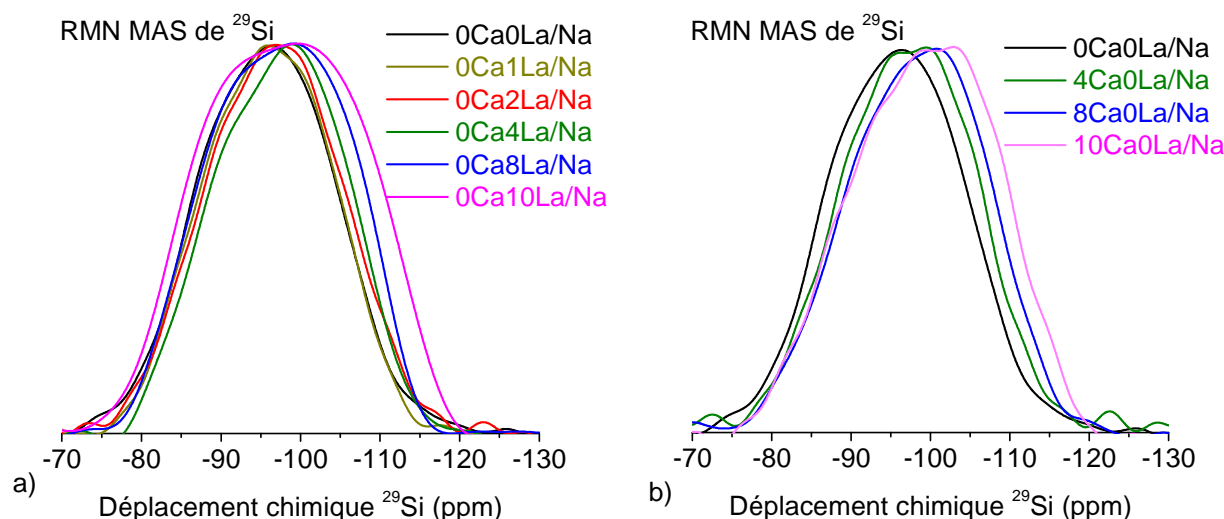


Figure 55. Spectres de RMN MAS de ^{29}Si pour les séries de verres riches en a) lanthane ($0\text{Ca}x\text{La}/\text{Na}$) et b) calcium ($x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$) ($x\text{Na}_2\text{O}$ est substitué par respectivement $x\text{La}_2\text{O}_3$ ou $x\text{CaO}$)

Les spectres acquis pour les deux séries de verres où $x\text{Na}_2\text{O}$ est substitué par $x\text{La}_2\text{O}_3$ ou $x\text{CaO}$ sont présentés en Figure 55. Ceux-ci sont centrés vers -96 ppm pour la série de verres au lanthane et entre -96 et -99 ppm pour la série de verres au calcium. Les spectres de RMN MAS de ^{29}Si sont modifiés que ce soit par l'ajout d'oxyde de lanthane ou de calcium : le déplacement chimique évolue, tout comme la largeur à mi-hauteur.

II.2. EVOLUTION DE LA LARGEUR DES SPECTRES DE RMN MAS DE ^{29}Si

L'évolution de la largeur à mi-hauteur du signal de RMN MAS de ^{29}Si en fonction du pourcentage molaire d'oxyde introduit est présentée sur la Figure 56. La largeur à mi-hauteur reste relativement constante pour les deux séries de verres jusqu'à 4% mol d'oxyde substitué puis, au-delà de ce seuil, la largeur à mi-hauteur augmente, l'effet étant plus prononcé pour la série de verre au lanthane. Ceci peut traduire une distribution plus importante des différents sites en particulier à travers l'augmentation des distributions angulaires Si-O-Si [Angeli *et al.*, 2011].

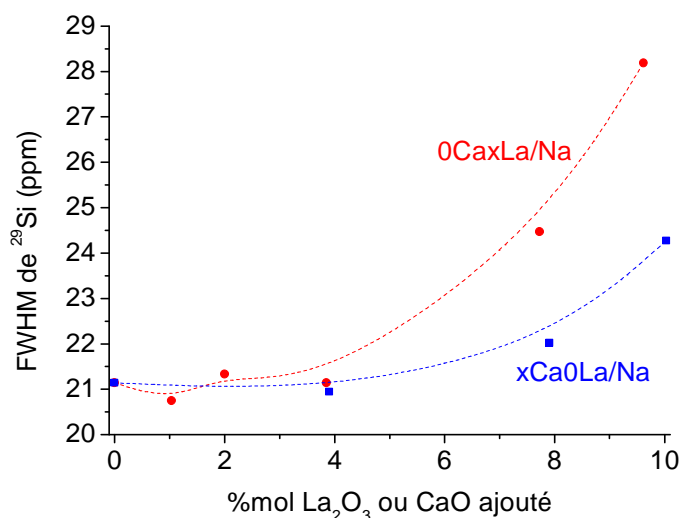


Figure 56. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du signal de RMN MAS de ^{29}Si en fonction du pourcentage molaire d'oxyde rajouté pour les deux séries de verres au calcium (xCaOLa/Na) et au lanthane (0CaLa/Na) - Les pointillés servent de guide visuel

II.3. EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DE ^{29}Si

Avec l'introduction d'oxyde de calcium ou de lanthane au détriment de l'oxyde de sodium, les spectres semblent se décaler vers les déplacements chimiques les plus négatifs, c'est-à-dire vers des entités Q^n avec un n plus élevé. Ceci peut paraître surprenant car pour la série de verres au calcium (xCaOLa/Na), un ion calcium doublement chargé remplace deux ions sodium chargés positivement, un déplacement chimique similaire pourrait être attendu pour tous les verres car ils possèdent un même degré de polymérisation. Néanmoins, ce comportement peut être attribué à l'effet du second voisin [Mägi *et al.*, 1984].

Par exemple, l'ajout d'oxyde formateur (SiO_2 , B_2O_3) conduisant à la formation d'atomes d'oxygène pontants se caractérise par un décalage vers les déplacements chimiques les moins négatifs [Angeli *et al.*, 2010]. Dans notre cas, l'adjonction d'ions calcium (et lanthane) se traduit par un décalage dans l'autre sens.

Par ailleurs, dans des verres silicatés plus simples, la substitution d'un ion calcium par deux ions sodium engendre également ce déplacement vers les déplacements chimiques les plus négatifs ainsi qu'un élargissement des différentes contributions comme le montre la Figure 57 [Schneider *et al.*, 2003].

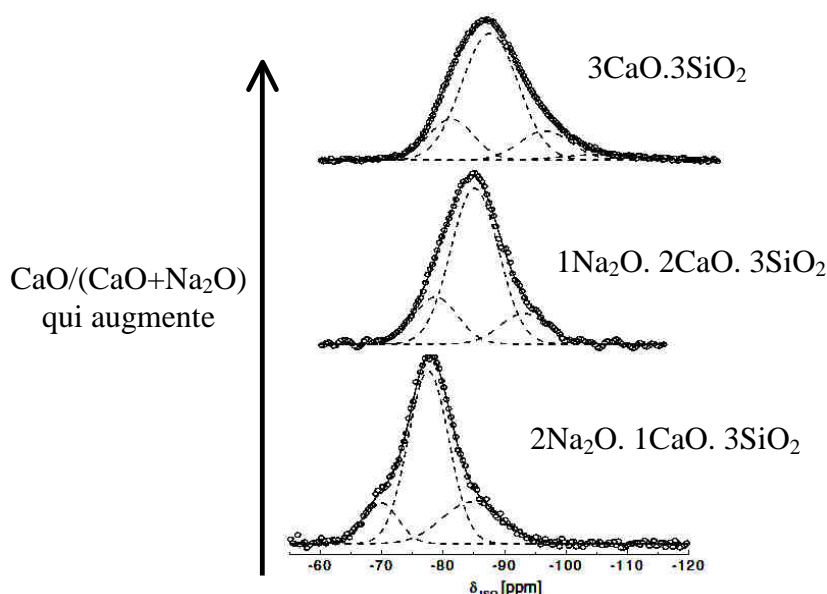


Figure 57. Spectres de RMN MAS de ^{29}Si d'une série de verre de composition de base $3\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ où $x\text{CaO}$ est substitué par $x\text{Na}_2\text{O}$ ce qui correspond à un nombre d'oxygène non-pontant théorique constant, d'après [Schneider et al., 2003]

Avec l'ajout d'oxyde de calcium au détriment d'oxyde de sodium, les différentes contributions s'élargissent ce qui traduit une distribution plus importante des différents sites. De plus, ces contributions sont progressivement décalées vers les déplacements chimiques plus négatifs alors que le ratio du nombre d'oxygène non-pontant par tétraèdre de silicium reste constant (à condition qu'un ion La^{3+} se comporte comme trois ions Na^+). Ce décalage peut alors être dû au changement progressif de cation modificateur.

II.4. CONFRONTATION AUX DONNEES DE LA LITTERATURE

Cette évolution (élargissement et décalage du déplacement chimique) peut aussi être constatée dans des verres simples Si-Na-La [Schaller et al., 1999]. Dans ce cas, un ion lanthane remplaçait trois ions sodium afin de conserver le même nombre théorique d'oxygène non-pontants. En réalisant des déconvolutions, les auteurs proposent alors une augmentation du rapport Q^4/Q^3 lorsqu'un ion lanthane remplace trois ions sodium alors que ce rapport est attendu constant si l'ion lanthane se comporte comme un modificateur. Pour expliquer ce comportement, deux hypothèses sont avancées par Schaller et al. :

- soit certains atomes d'oxygène reliant Si et La ne se comportent pas spectroscopiquement comme des oxygènes non-pontants mais plutôt comme des oxygènes pontants. Dans ce cas, des Q^3 -La se trouveraient vers -100 ; -105 ppm.

- soit certains atomes d'oxygène associés aux ions lanthane ne sont pas reliés du tout au silicium. Dans ce cas, certains atomes d'oxygène seraient présents sous forme ionique que nous allons appeler O^{2-} , c'est-à-dire des oxygènes isolés du réseau silicaté et qui seraient entourés d'ions lanthane. Ces ions lanthane associés à ces oxygènes dits libres n'agiraient

donc pas en tant que cation modificateur du réseau et le rapport d'oxygène non-pontant par tétraèdre de silicium (i.e. NBO/T) serait ainsi plus bas que celui attendu en théorie. La fraction des O^{2-} peut alors être déduite du rapport $Q^4/(Q^4+Q^3)$ et du ratio d'oxygène non-pontant par tétraèdre de silicium estimé à l'aide des déconvolutions du spectre de RMN de ^{29}Si de NaLa12 (respectivement 0,45 et 0,55). Dans ce cas, l'hypothèse sous-jacente serait alors qu'environ 36% des La_2O_3 , soit un oxygène sur les trois apportés par La_2O_3 contribuerait à la formation d' O^{2-} . Ceci correspond alors à 2,4% des oxygènes totaux dans le verre NaLa12.

Dans notre cas, les verres étudiés sont plus riches en oxyde de lanthane que les verres de Schaller. Si cette dernière hypothèse est la bonne, alors la proportion d' O^{2-} dans nos verres devrait être plus importante et être visible en RMN de ^{17}O . Ceci sera vérifié et discuté ultérieurement dans ce chapitre.

Néanmoins, il faut également noter que compte tenu des nombreux effets dus aux seconds voisins sur le silicium, le décalage du déplacement chimique est plutôt à associer à la présence d'ions calcium et / ou de lanthane en second voisin. En effet, Schaller construit son raisonnement sur la base des déconvolutions des spectres de RMN MAS de ^{29}Si [Schaller *et al.*, 1999]. Les valeurs mentionnées par celui-ci pour certains verres sont présentées sur la Figure 58a.

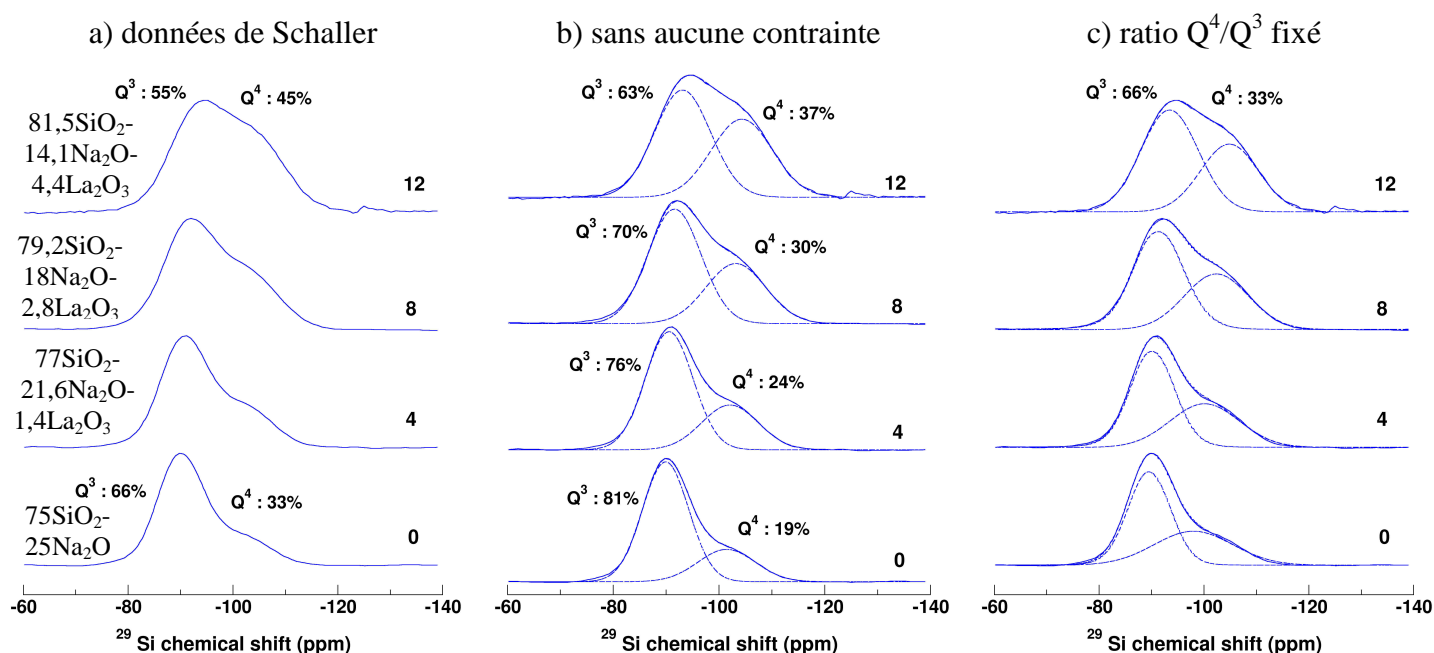


Figure 58. Spectres RMN MAS de ^{29}Si d'une série de verres à NBO/T théorique constant ($1\text{La}_2\text{O}_3$ remplace $3\text{Na}_2\text{O}$) a) avec le résultat des déconvolutions d'après [Schaller *et al.*, 1999] b) en déconvoluant sans aucune contrainte ou c) en supposant un ratio des aires des Q^4 et Q^3 fixé à partir du NBO/T théorique

Afin de montrer l'ambiguïté de ces déconvolutions en présence d'oxyde de lanthane, la Figure 58b propose des ajustements avec des gaussiennes sans contraintes (pas de position ou de largeur à mi-hauteur fixées). Dans ce cas, il apparaît alors la même tendance que dans

les données de Schaller même si les pourcentages des entités Q^4 et Q^3 ne sont pas les mêmes. La quantification des différents groupements doit donc être prise avec précaution.

Par ailleurs, un autre ajustement peut aussi être réalisé en fixant le ratio Q^4/Q^3 à l'instar de la Figure 58c. Dans ce cas, le ratio a été fixé à la valeur théorique attendue si un ion lanthane est bien équivalent à trois atomes de sodium. Là aussi, l'ajustement apparaît aussi valable que dans le cas 'sans contrainte'.

On remarquera également que quelle que soit la déconvolution proposée (paramètres libres ou contraints) en Figure 58, le résidu (i.e. la différence entre spectre expérimental et spectre simulé) pour l'ensemble des verres est du même ordre de grandeur.

Les déconvolutions de spectres de RMN MAS de ^{29}Si restent ainsi soumises à caution, l'effet d'éléments autres que Si et Na étant délicats à prendre en considération.

II.5. CONCLUSION

Les spectroscopies Raman et RMN MAS de ^{29}Si sont particulièrement sensibles à l'effet du second voisin du silicium, ce qui rend peu aisée une interprétation précise. Par exemple, il est difficile de distinguer un effet de polymérisation d'un effet du second voisin du silicium. Néanmoins, d'autres noyaux peuvent être sondés pour apporter une information structurale.

Les spectres Raman (montrés précédemment) suggèrent des évolutions au niveau de la proportion d'atome de bore tricoordinnés ou de la danburite (constituée d'atomes de bore tétracoordinnés). Ces évolutions sont dépendantes de l'introduction d'oxyde de calcium ou de lanthane : à chaque fois que ces oxydes sont rajoutés, la proportion d'atomes de bore tricoordinnés semble augmenter et l'intensité du pic associé à la danburite diminuer. Pour confirmer cette observation, la spectroscopie RMN MAS de ^{11}B est un outil de choix qui permet de quantifier la proportion d'atomes de bore tri ou tétracoordinnés.

III. COORDINENCE DES ATOMES DE BORE

La substitution d'oxyde de sodium par de l'oxyde de lanthane a des effets non négligeables sur la structure vitreuse, notamment sur la coordinence des atomes de bore. La spectroscopie Raman semblait d'ailleurs mettre en évidence une évolution de la coordinence des entités boratées au fur et à mesure de la substitution de l'oxyde de sodium par l'oxyde de calcium ou de lanthane. Cette dernière est confirmée par de la RMN MAS de ^{11}B .

Le signal de RMN MAS de ^{11}B correspond à un pic symétrique autour de 0 ppm caractéristique des atomes de bore tétracoordinnés et d'une bande allant de 3 à 20 ppm représentative des atomes de bore tricoordinnés [Bunker *et al.*, 1990], [Du et Stebbins, 2003], [Parkinson *et al.*, 2007]. Les proportions des sites sont corrigées des contributions liées aux bandes de rotation des transitions externes puis les spectres sont normalisés à l'intensité maximale de la contribution des atomes de bore tétracoordinnés [Massiot *et al.*,

1990]. Des déconvolutions ont été réalisées sur les spectres de RMN MAS de ^{11}B afin de quantifier les groupements d'atomes de bore tricoordinnés et tétracoordinnés. Pour cela, quatre entités sont prises en compte : deux pour chaque coordinence* [Du et Stebbins, 2003]. Un exemple de déconvolution est présenté sur la Figure 59.

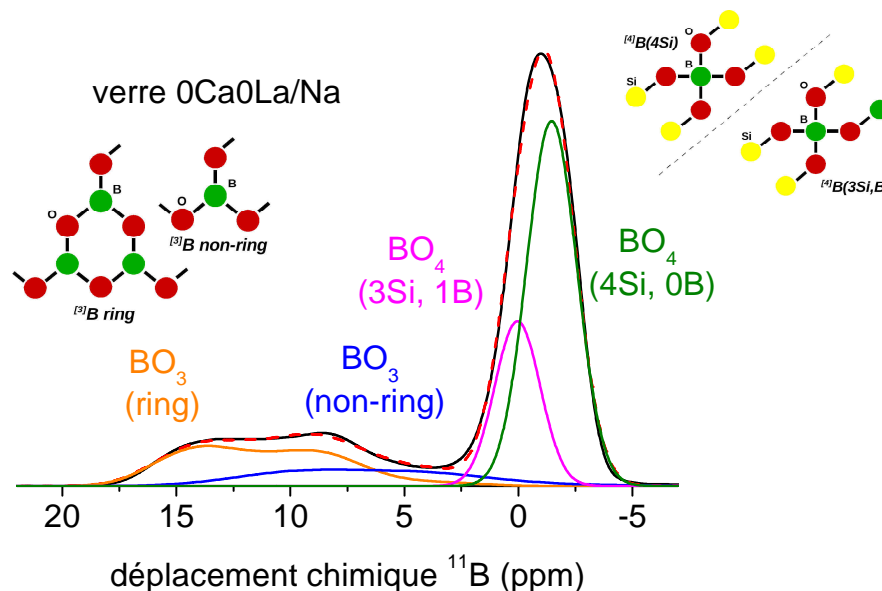


Figure 59. Exemple de déconvolution du spectre de RMN MAS de ^{11}B du verre 0Ca0La/Na

Au sein des sites tétraédriques, il est possible de discriminer la contribution d'un atome de bore avec un voisin boraté et trois voisins silicatés d'un atome de bore avec quatre atomes de silicium et zéro atome de bore, appelées respectivement par commodité danburite et reedmergnerite. Un effet des seconds voisins peut aussi être ainsi visible : plus le signal se décale vers les déplacements chimiques positifs, plus il y a d'atomes de bore en seconds voisins par exemple [Du et Stebbins, 2003]. Au sein des sites trigonaux, les BO_3 ring (un atome de bore dans des anneaux boroxols ou d'autres entités boratées impliquant des liaisons B-O-B) sont distingués des BO_3 non-ring (un atome de bore dans des unités plutôt silicatées). La déconvolution des spectres de RMN MAS de ^{11}B a été réalisée suivant la méthode décrite dans [Angeli *et al.*, 2010]. Les paramètres expérimentaux pour les différentes entités prises en compte pour la déconvolution sont rassemblés dans le Tableau 5. Le même jeu de paramètres RMN est fixé pour l'ensemble des verres.

* Nous n'avons pas tenu compte d'une autre contribution pour les atomes de bore tétracoordinnés qui contient deux atomes de silicium et deux atomes de bore en seconds voisins car cette composante est significative uniquement pour des rapports Si/B faibles or dans notre cas, ce ratio est de 3, ce qui justifie de ne pas prendre en compte cette troisième composante.

Tableau 5. Paramètres des ajustements des spectres du bore (δ_{iso} : déplacement chimique ; Cq : constante de couplage quadrupolaire, η : paramètre d'asymétrie - entre parenthèses se trouvent les déviations standards du déplacement chimique et des paramètres quadrupolaires)

	δ_{iso} (ppm)	Cq (MHz)	η
BO₃ ring	17,7 (1,3)	2,54 (0,04)	0,3 (0,1)
BO₃ non ring	14,0 (2,2)	2,70 (0,04)	0,3 (0,1)
BO₄ (1B, 3Si)	0,2 (0,9)	0,25 (0,20)	0,6 (0,3)
BO₄ (0B, 4Si)	-1,3 (1,0)	0,25 (0,20)	0,6 (0,3)

III.1. EVOLUTION DE LA COORDINENCE DES ATOMES DE BORE

L'introduction d'oxyde de lanthane au détriment d'oxyde de sodium s'accompagne d'une transformation d'une partie des atomes de bore tétracoordinnés (BO₄) en bore tricoordinnés (BO₃), effet visible sur la Figure 60. La proportion des atomes de bore tétracoordinnés a été quantifiée et est présentée en fonction du pourcentage d'oxyde de lanthane dans le Tableau 6.

Il apparaît très clairement que le rapport BO₄/BO₃ diminue au fur et à mesure de l'ajout d'oxyde de lanthane au détriment de l'oxyde de sodium.

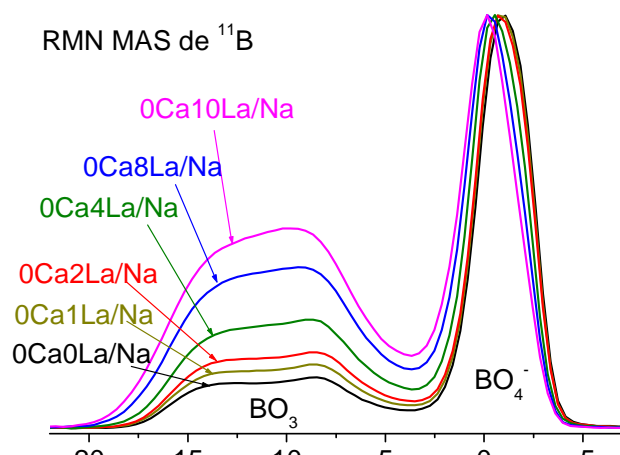


Figure 60. Spectres de RMN MAS de ¹¹B des verres de la série au lanthane 0Ca_xLa/Na (substitution à la place de Na₂O)

Tableau 6. Pourcentage des unités BO₄ dans les verres de la série au lanthane 0Ca_xLa/Na en fonction de la teneur en oxyde de lanthane

Verre	% mol La ₂ O ₃	%BO ₄
0Ca0La/Na	0	71
0Ca1La/Na	1	66
0Ca2La/Na	2	62
0Ca4La/Na	4	52
0Ca8La/Na	8	41
0Ca10La/Na	10	35

Cet effet est à rapprocher de celui observé pour la substitution d'un Na₂O par un CaO. Pour cette deuxième série de verre (xCa0La/Na), la tendance est similaire et est présentée en Figure 61. Les pourcentages des unités BO₄ dans cette série de verres sont répertoriés dans le Tableau 7 en fonction de la teneur en oxyde de calcium.

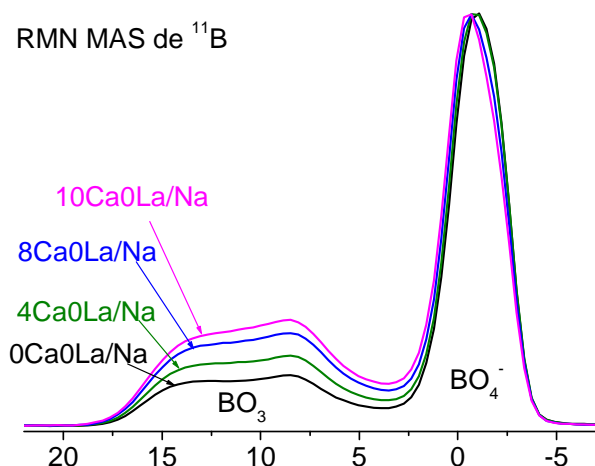


Figure 61. Spectres de RMN MAS de ^{11}B des verres de la série au calcium $x\text{CaOLa/Na}$ (substitution à la place de Na_2O)

Tableau 7. Pourcentage des unités BO_4 dans les verres de la série au calcium $x\text{CaOLa/Na}$ en fonction de la teneur en oxyde de calcium

verre	% mol CaO	% BO_4
0CaOLa/Na	0	71
4CaOLa/Na	4	64
8CaOLa/Na	8	57
10CaOLa/Na	10	53

Ce phénomène a déjà été observé pour les ions calcium [Quintas, 2007], [Angeli *et al.*, 2010]. Alors que les atomes de bore tricoordinés sont neutres, les atomes de bore tétracoordinés sont chargés négativement. Ils sont préférentiellement compensés par l'ion sodium ; l'ion calcium (chargé 2+) n'est pas privilégié comme compensateur [Quintas, 2007], [Angeli *et al.*, 2010].

Ce comportement peut être en partie expliqué par le fait que les alcalins réagissent préférentiellement avec B_2O_3 tandis que les alcalino-terreux ont une plus grande réactivité avec SiO_2 [Yamashita *et al.*, 2003]. Les bases fortes comme Na_2O réagiraient principalement avec des acides forts de type B_2O_3 alors que les bases faibles comme CaO réagissent surtout avec les acides faibles comme SiO_2 . La force des bases est inversement liée à l'électronégativité du cation. Les électronégativités de Pauling pour les ions sodium, calcium et lanthane sont répertoriées dans le Tableau 8.

Tableau 8. Electronégativité des cations Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} , d'après Pauling [Handbook]

Elément	Na	Ca	La
Electronégativité χ	0,93	1,0	1,1

L'ion lanthane apparaît plus proche de l'ion calcium que de l'ion sodium. Par extrapolation, l'ion lanthane pourrait alors prioritairement réagir avec SiO_2 et donc ne pas compenser les atomes de bore tétracoordinés. Ceci est en accord avec l'effet important de l'ion lanthane sur les vibrations d'élongation Si-O que nous avons observées en Raman.

En outre, on peut également s'interroger sur le fait que les verres à faibles teneurs en oxyde de lanthane ou de calcium possèdent néanmoins, en théorie, des quantités en ions sodium suffisantes pour compenser les atomes de bore tétracoordinés.

Comment alors expliquer que la coordinence des atomes de bore évolue malgré tout ?

En traçant le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés en fonction de la charge ajoutée (i.e. charge ajoutée non alcaline, par exemple, $1\text{La}_2\text{O}_3$ ajoute six charges positives), une corrélation linéaire apparaît (Figure 62). On remarquera que la pente est sensiblement la même que ce soit pour l'ajout d'un ion calcium (charge 2+) ou d'un ion lanthane (charge 3+). Les résultats sont en accord avec la série de verres au calcium issue de [Cailleteau, 2008], ces derniers sont représentés sur la Figure 62 par les losanges noirs. Tout se passe comme si l'ion lanthane se comportait comme un ion calcium plus chargé.

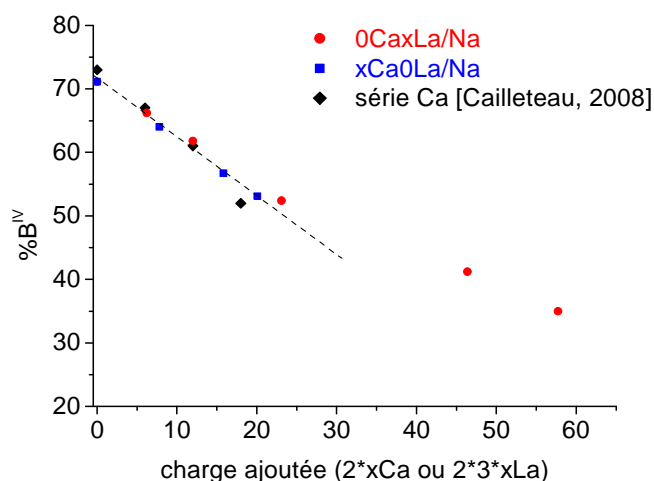


Figure 62. Corrélations entre le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés et la charge ajoutée ($x2$ pour 1CaO et $x6$ pour $1\text{La}_2\text{O}_3$) - Les pointillés servent de guide visuel

Ainsi, alors qu'en théorie (modèle de Dell et Bray) la proportion d'atomes de bore tétracoordinnés évolue peu suivant les substitutions, expérimentalement elle diminue fortement que ce soit pour la série au calcium ou celle au lanthane.

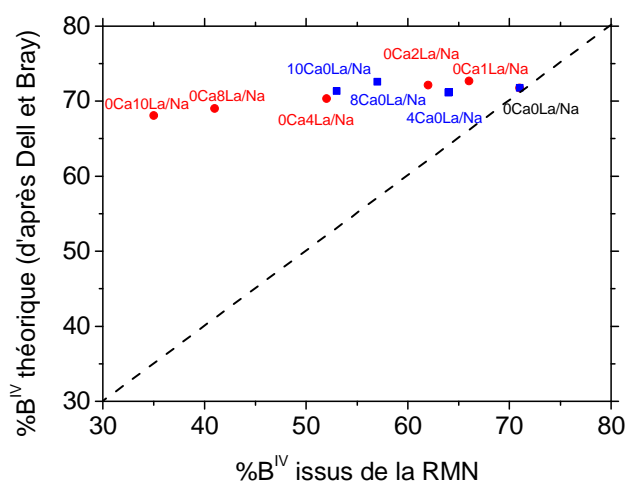


Figure 63. Corrélation entre le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés issu du modèle de Dell et Bray et issu des quantifications RMN pour les séries de verres 0CaxLa/Na et $\text{xCa}0\text{La/Na}$

En effet, sur la Figure 63, la droite en pointillés correspond à des proportions d'atomes de bore tétracoordinnés théoriques et expérimentales équivalentes. Pour les deux séries de verres étudiées, l'écart à la corrélation devient plus important avec l'adjonction des oxydes de calcium ou de lanthane.

Cet écart s'explique par l'ajout d'ions calcium et lanthane qui pourrait mobiliser les ions sodium et donc engendrer une diminution de la proportion des atomes de bore tétraédriques. Ceci peut en partie se traduire par l'existence de sites mixtes qui consistent en des sites où l'oxygène non-pontant serait entouré de paires de cations composées d'ions sodium, calcium et lanthane. Une partie des ions sodium serait alors préférentiellement mobilisée dans ces zones. Afin de déterminer si des ions sodium sont à proximité des ions calcium ou lanthane, de la RMN MQ MAS de ^{17}O peut être mise en œuvre. Celle-ci permet de sonder l'oxygène et donc de connaître ses voisins. Ce point sera étudié ultérieurement dans ce chapitre.

III.2. EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DU ^{11}B

Par ailleurs, le maximum du pic des atomes de bore tétracoordinnés se déplace au fur et à mesure des ajouts d'oxyde de calcium et de lanthane. Ce déplacement semble être lié à la charge ajoutée par des cations non alcalins (deux charges positives pour l'ajout d'un CaO et trois charges positives par La) comme le montre la Figure 64. Le même type d'analyse qu'exposé précédemment, entre les ions calcium et lanthane est observé ici. L'augmentation de la force de champ des cations présents au sein de la structure vitreuse contribue alors à un décalage du maximum du pic associé aux atomes de bore tétracoordinnés.

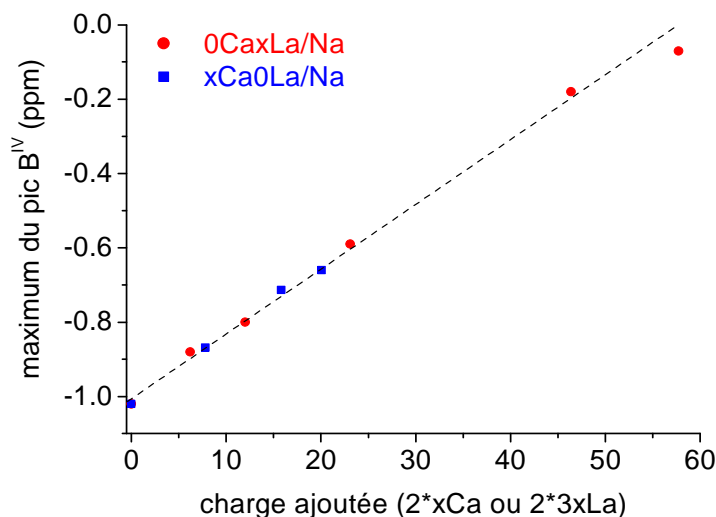


Figure 64. Corrélations entre la position du maximum du pic des atomes de bore tétracoordinnés et la charge ajoutée ($x2$ pour 1CaO et $x6$ pour $1\text{La}_2\text{O}_3$) - Les pointillés servent de guide visuel

Par rapport aux attributions des différentes contributions du pic des BO_4 (à savoir principalement danburite (3Si , 1B) et reedmergnerite (4Si , 0B)), il apparaît une évolution de la position du pic en fonction des seconds voisins, ceci s'observe notamment sur la Figure 65 où l'évolution des différentes contributions est décrite en fonction de la teneur en oxyde de lanthane. Une évolution similaire est observée en fonction de la teneur en oxyde de calcium.

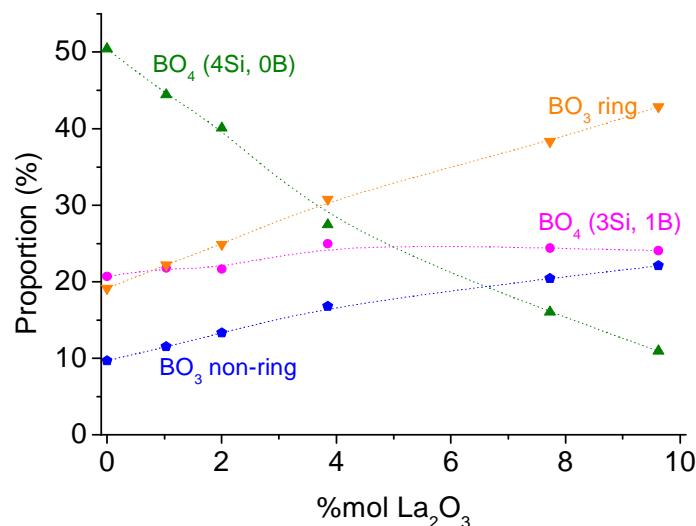


Figure 65. Variation des différents groupements boratés en fonction de la teneur en oxyde de lanthane (substitué à la place de Na_2O) - Les pointillés servent de guide visuel

Plus le déplacement chimique du bore se décale vers les valeurs positives, plus l'environnement devient riche en bore (et donc moins silicaté). Néanmoins, l'attribution des contributions du pic des BO_4 reste à prendre avec précaution : en effet, sur la Figure 65, il semblerait que l'atome de bore voisin de trois atomes de silicium et d'un atome de bore voit sa contribution rester plutôt constante avec l'ajout d'oxyde de lanthane (de même pour l'introduction d'oxyde de calcium). Cette entité est associée à l'unité danburite, or en spectroscopie Raman, cette contribution diminue clairement avec l'ajout d'ions lanthane. Ce point de divergence est aussi présent sur des compositions verrières aluminoborosilicatés [Ollier *et al.*, 2004].

III.3. COMPARAISON RAMAN ET RMN MAS DE ^{11}B

Des corrélations peuvent être tracées avec l'évolution des contributions associées aux entités boratées en spectroscopie Raman et sont présentées en Figure 66 et en Figure 67. La Figure 66 établit une corrélation entre l'intensité du pic de la danburite (constituée de BO_4) en spectroscopie Raman et la proportion d'atomes de bore tétracoordinnés quantifiée par RMN. La corrélation fonctionne surtout pour les faibles teneurs d'oxydes rajoutés, c'est-à-dire pour des proportions d'atomes de bore tétracoordinnés importantes. La Figure 67 décrit une corrélation entre l'intensité maximale de la bande Raman associée aux groupements boratés majoritairement tricoordinnés (de 1300 à 1600 cm^{-1}) et la proportion d'atomes de bore tricoordinnés quantifiée par RMN. Si les corrélations ne sont pas parfaitement linéaires, elles

sont tout de même logiques, ce qui montre que la spectroscopie Raman, si elle n'est pas quantitative, donne de bonnes informations qualitatives. Ces figures montrent un bon accord entre les deux techniques Raman et RMN.

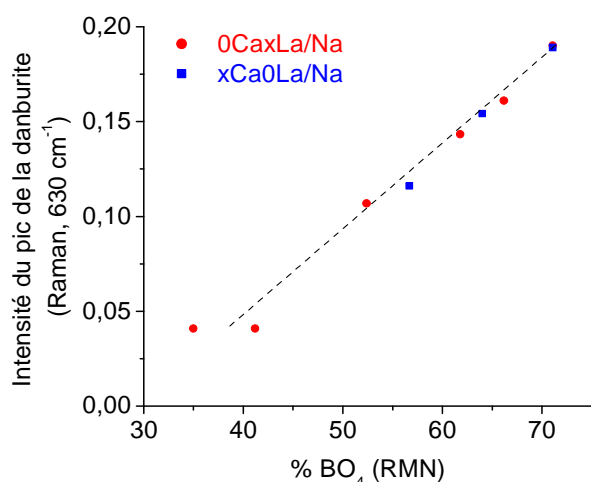


Figure 66. Corrélations entre l'intensité du pic de la danburite (BO_4) en Raman (630 cm^{-1}) et la proportion des BO_4 quantifiée par RMN - Les pointillés servent de guide visuel

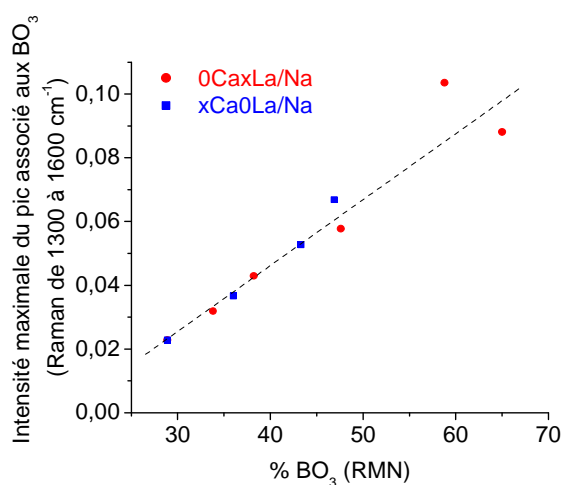


Figure 67. Corrélations entre l'intensité maximale de la bande Raman associée aux BO_3 ($1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) et la proportion des BO_3 quantifiée par RMN - Les pointillés servent de guide visuel

III.4. COMPARAISON A D'AUTRES ELEMENTS

Aux vues des similitudes des ions lanthane avec les ions calcium, d'autres analogies peuvent alors être explorées. L'ion lanthane peut-il avoir un comportement similaire à celui du zirconium en termes de charges « mobilisées » au détriment des atomes de bore tétraédriques.

L'effet du zirconium a notamment été étudié sur une série de verre à teneur variable en zirconium que nous noterons xZr [Cailleteau, 2008]. Dans cette étude, l'ajout de zircone se fait non pas au détriment de l'oxyde de sodium (comme dans les séries étudiées dans ce chapitre) mais sur la silice. En outre, les compositions contiennent également une teneur constante de CaO (4%mol). Une série similaire a été synthétisée avec La_2O_3 à la place de ZrO_2 , elle correspond à la série xLa/Si dont le comportement à la lixiviation sera présenté ultérieurement (chapitres 4 et 5).

On peut alors étendre le raisonnement à d'autres éléments tétravalents comme le titane et l'hafnium dont l'ajout provoque également une baisse de la proportion des atomes de bore tétracoordinnés [Bergeron *et al.*, 2010]. La Figure 68 compare ainsi les fractions d'atomes de bore tétracoordinnés en fonction des atomes ajoutés à la place de la silice (La, Zr, Hf, Ti).

Les pentes pour la série au lanthane xLa/Si (substitué sur SiO_2) et les séries avec des métaux tétravalents sont significativement différentes pour une même substitution. Le

zirconium nécessite l'apport de deux charges pour compenser un groupement de type $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ (le zirconium étant en coordinence 6 dans ce type de composition [Galoisy *et al.*, 1999]).

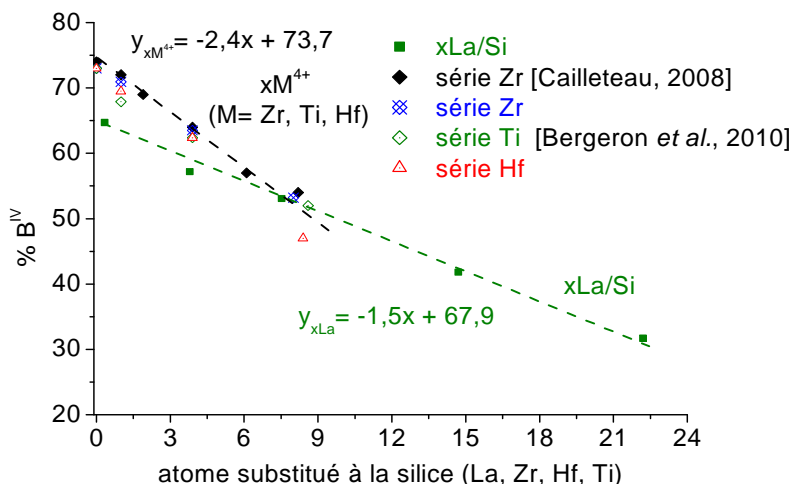


Figure 68. Corrélations entre le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés et les atomes introduits au détriment de la silice (La, Zr, Hf et Ti) - Les pointillés servent de guide visuel

Il apparaît ainsi que le zirconium (et par extension Ti et Hf) nécessite l'apport de plus d'ions sodium que l'ion lanthane. Dans ces conditions, l'ion lanthane mobiliserait dans les zones mixtes un peu moins de deux atomes de sodium par atome de lanthane.

Par ailleurs, les pentes ainsi déterminées sont également distinctes de celle calculée pour les séries xCa₀La/Na et 0Ca_xLa/Na car il ne s'agit pas du même type de substitution.

III.5. CONCLUSION

La RMN MAS de ¹¹B montre donc que la coordinence des atomes de bore diminue lors de l'ajout d'oxyde de calcium ou de lanthane même lorsque les compositions possèdent assez d'ions sodium pour compenser le nombre d'atomes de bore tétracoordinnés calculés (d'après le modèle de Dell et Bray, en considérant que seul l'ion sodium peut compenser les atomes de bore tétraédriques). De la même manière que pour un formateur de réseau nécessitant une compensation de charges (Zr), la terre rare mobilise dans son environnement des ions sodium au détriment des atomes de bore tétracoordinnés. Cette dernière hypothèse ne peut être confirmée qu'en sondant directement l'oxygène, ce qui sera développé ultérieurement.

A présent, les formateurs de réseau ayant été observés par RMN, le cation modificateur majoritaire dans les compositions étudiés, i.e. l'ion sodium, a été sondé.

IV. ENVIRONNEMENT DE L'ION SODIUM

IV.1. SPECTRES DE RMN MAS DE ^{23}Na

Le signal en RMN MAS du ^{23}Na correspond à une large bande asymétrique liée à une forte distribution de l'élargissement quadrupolaire (pour les spins supérieurs à $\frac{1}{2}$). Cette large distribution peut résulter de deux principales interactions [Bunker *et al.*, 1990] :

- l'une caractéristique des ions sodium associés à des atomes d'oxygène non-pontants
- l'autre, caractéristique des ions sodium qui servent de compensateur de charges auprès des atomes de bore tétraédriques.

En outre, pour de nombreuses compositions, la sphère de coordination des oxygènes autour d'un ion sodium donné est susceptible d'inclure des oxygènes pontants et non-pontants.

Il est néanmoins possible d'estimer des évolutions de la distance Na-O : en effet, plus l'ion sodium se comporte comme un compensateur de charge (et est moins localisé près d'oxygènes non-pontants) et plus la distance Na-O devient importante [Angeli *et al.*, 2000].

Les spectres de RMN MAS de ^{23}Na sont présentés sur la Figure 69 pour les deux séries de verres $0\text{Ca}x\text{La}/\text{Na}$ (riche en lanthane) et $x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$ (riche en calcium).

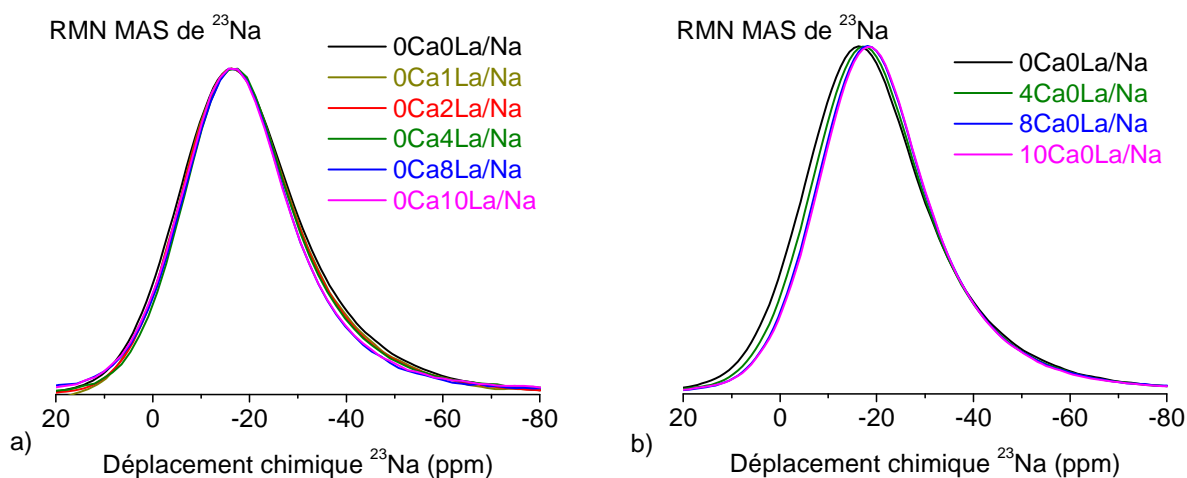


Figure 69. Spectres de RMN MAS de ^{23}Na pour les séries de verres riches en a) lanthane ($0\text{Ca}x\text{La}/\text{Na}$) et b) calcium ($x\text{Ca}0\text{La}/\text{Na}$) – ($x\text{La}_2\text{O}_3$ et $x\text{CaO}$ ajoutés à la place de $x\text{Na}_2\text{O}$)

Au premier abord, ces spectres semblent montrer deux comportements : les spectres des verres riches en oxyde de lanthane semblent peu modifiés par l'ajout progressif alors que les spectres des verres riches en calcium tendent à se déplacer vers des déplacements légèrement plus négatifs.

IV.2. EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DE ^{23}Na

Pour mieux interpréter les spectres de RMN MAS de ^{23}Na , le déplacement chimique isotrope δ_{iso} a été extrait à partir de la simulation des spectres.

A partir des compositions chimiques des verres, la proportion des ions sodium agissant en compensateur des atomes de bore tétracoordinnés peut être calculée à partir de la proportion d'atomes de bore tétracoordinnés issus de la RMN MAS de ^{11}B . Dans ce cas, l'hypothèse de départ est que l'ion sodium compense prioritairement tous les atomes de bore tétracoordinnés et que le reste est ensuite utilisé pour créer des atomes d'oxygène non-pontants.

Ainsi, la Figure 70 représente le déplacement chimique de ^{23}Na en fonction de la proportion d'ions sodium compensateurs des atomes de bore tétracoordinnés.

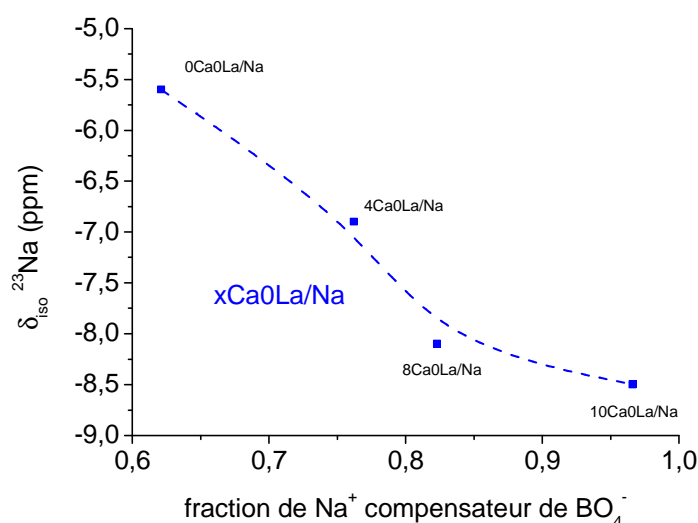


Figure 70. Déplacement chimique du ^{23}Na (ppm) en fonction de la fraction de sodium compensateur de BO_4^- pour la série de verres $x\text{CaO-La/Na}$

Pour les verres riches en oxyde de **lanthane**, on ne voit pas de modification notable de la fraction d'ions sodium compensateurs des atomes de bore tétracoordinnés, en accord avec la faible variation du déplacement chimique du sodium.

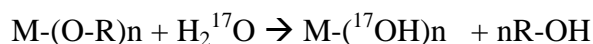
Pour les verres riches en oxyde de **calcium**, le signal du ^{23}Na se décale progressivement vers les déplacements chimiques négatifs avec la teneur en oxyde de calcium et donc avec la proportion d'ions sodium compensateurs des atomes de bore tétracoordinnés.

Le fait que le déplacement chimique évolue vers les valeurs les plus négatives peut être expliqué par une distance moyenne de la liaison Na-O ou une taille du site du sodium qui augmente légèrement [Lee et Stebbins, 2003]. Dans ce cas, il y aurait alors un réarrangement conduisant à un mélange : une partie des ions calcium serait dans le voisinage des ions sodium, au sein des sites mixtes. L'ion sodium aurait alors en moyenne une plus grande fraction d'oxygènes pontants (par rapport aux oxygènes non-pontants) plus élevée dans sa première sphère de coordination.

Après avoir eu une vue d'ensemble sur les environnements des cations majoritaires présents au sein de nos verres, nous pouvons nous interroger sur l'environnement des anions, à savoir les atomes d'oxygène qui sont les seuls atomes reliés à tous les autres. Précédemment, plusieurs points concernant l'environnement des oxygènes ont été soulevés. Par exemple, l'interprétation des spectres de RMN MAS de ^{29}Si et notamment l'évolution éventuelle du rapport Q^4/Q^3 au fur et à mesure de la substitution d'ions sodium par des ions lanthane amenait à la question suivante : y-a-t-il des atomes d'oxygène liés aux ions lanthane mais non liés aux atomes de silicium dans les verres silicatés, ou, en d'autres termes, y-a-t-il des O^{2-} sous forme de clusters de lanthane par exemple ? La RMN MAS de ^{23}Na conduit à la question de l'existence de sites mixtes, question déjà évoquée dans la partie III, c'est-à-dire d'oxygènes non-pontants proches à la fois des ions sodium et des ions calcium ou lanthane. Pour répondre, entre autres, à ces questions, la RMN MAS et MQ MAS de ^{17}O est un outil de choix pour sonder l'environnement de l'oxygène.

V. ENVIRONNEMENT DE ^{17}O

Afin de sonder l'environnement des atomes d'oxygènes et d'avoir des informations sur leurs voisins, il est nécessaire d'enrichir les échantillons en ^{17}O . En effet, l'isotope 17 est très peu abondant à l'état naturel (0,038% d'abondance) or c'est le seul qui possède un spin non nul et qui permet donc l'utilisation de la RMN. Dans notre cas, tous les oxydes nécessaires à la synthèse du verre sont enrichis en ^{17}O par hydrolyse des précurseurs dans de l'eau enrichie (voie sol-gel) grâce à la réaction d'hydrolyse suivante :



Avec M : métal, R : groupe organique (alcoxyde par exemple).

V.1. IDENTIFICATION DES GROUPEMENTS ^{17}O

V.1.a. Mise en évidence de la contribution des ions lanthane

Dans un premier temps, des verres très simples ont été synthétisés afin d'identifier les différents groupements et servir de référence dans le cas de verres plus complexes. Le premier verre est un verre silicaté avec 5%mol La_2O_3 (Si5La/Na).

Le spectre MAS correspondant est présenté par la Figure 71. Le spectre du verre Si5La/Na est comparé à un spectre d'un verre NS13 issu de la littérature ($75\text{SiO}_2 - 25\text{Na}_2\text{O}$) ; ce dernier est constitué d'une large bande aux environs de 25 ppm, celle-ci est attribuée au réseau silicaté (groupements Si-O-Si et Si-O-Na) [Lee et Stebbins, 2003], [Angeli *et al.*, 2011]. Le spectre du verre avec 5%mol La_2O_3 (Si5La/Na), lui, est composé de deux larges bandes : l'une aux environs de 25 ppm, l'autre vers 110 ppm. Cette dernière bande est absente sur le spectre du verre NS13 de Lee *et al.* et peut donc être assimilée à l'apparition d'une contribution associée au lanthane.

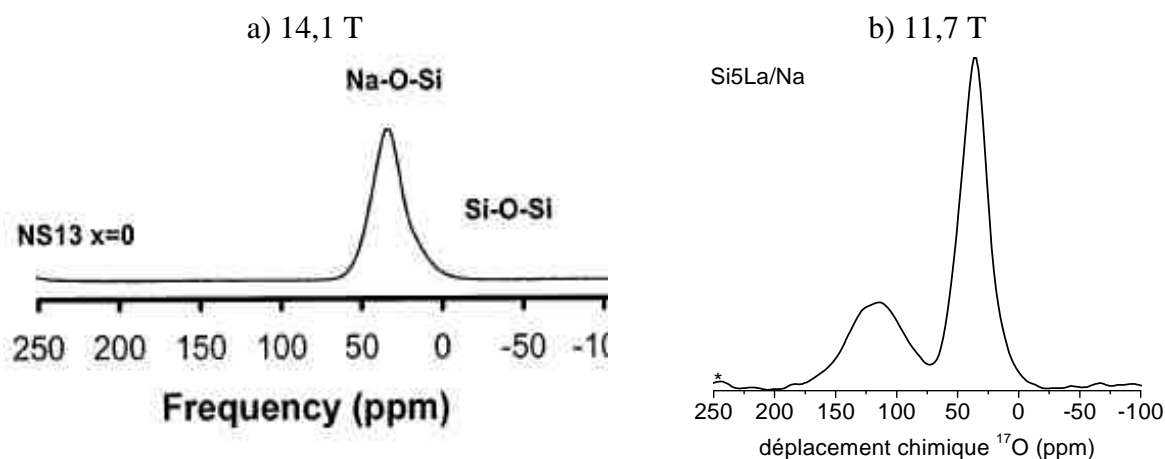


Figure 71. Spectres de RMN MAS de ^{17}O de verres silicatés avec a) le verre NS13 de composition $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{O}$ (14,1 T) d'après [Lee et Stebbins, 2003], et b) un verre silicaté avec 5%mol La_2O_3 avec 11,7 T (Les astérisques * caractérisent les bandes de rotation)

Néanmoins, les spectres MAS sont plutôt mal résolus car pour le verre sans oxyde de lanthane, une seule large bande est clairement visible, constituée de deux groupements bien distincts : Si-O-Si et Si-O-Na. Afin de lever l'ambiguïté des spectres MAS, il est nécessaire de recourir à une technique plus avancée comme la RMN MQ MAS de ^{17}O qui permet de séparer les différents sites. Ces spectres sont à deux dimensions : le premier axe correspond à la dimension MAS (celle du spectre MAS qui subit l'anisotropie des interactions quadrupolaires), le second axe correspond à la dimension isotrope (sans les interactions quadrupolaires anisotropes).

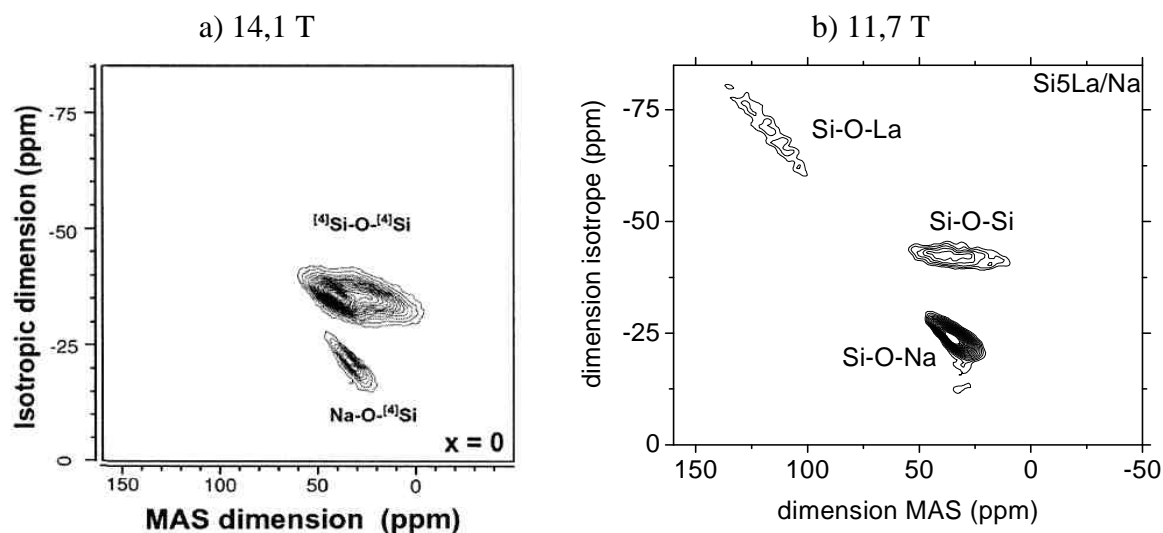


Figure 72. Spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O de verres silicatés avec a) $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{O}$ ou NS13 (14,1 T) d'après [Lee et Stebbins, 2003] (Pour faciliter la comparaison avec nos spectres, le spectre a subi une rotation et une réflexion d'axe), b) 5%mol La_2O_3 (11,7 T)

Les spectres MQ MAS correspondants sont rassemblés dans la Figure 72. Différentes contributions sont clairement distinguées. Sur le spectre du verre sans oxyde de lanthane, deux groupes sont visibles : Si-O-Si (-35 ppm sur la dimension isotrope) et Si-O-Na (-20 ppm sur la dimension isotrope) [Lee et Stebbins, 2003]. Sur le spectre du verre avec oxyde de lanthane, une nouvelle contribution apparaît très nettement ; elle est placée vers -70 ppm sur la dimension isotrope et vers 110 ppm sur la dimension MAS. Elle correspond alors à la deuxième bande précédemment identifiée sur les spectres MAS. Il s'agit d'une bande caractéristique du lanthane introduit. Cette contribution sera dans un premier temps notée : Si-O-La.

Contrairement à l'étude de Schaller *et al.* sur des verres aluminosilicatés riches en oxyde lanthane (et sans oxyde de sodium) [Schaller et Stebbins, 1998], dans notre cas, la contribution associée aux ions lanthane est clairement identifiable. Pour comparaison, la figure du verre Si-Al-La ($50\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3$) enrichi en ^{17}O proposé par Schaller *et al.* est reproduite sur la Figure 73. Par ailleurs, dans cette étude, l'ion lanthane agit comme un modificateur de réseau qui compense les atomes d'aluminium présents majoritairement sous forme de groupement $[\text{AlO}_4]^-$.

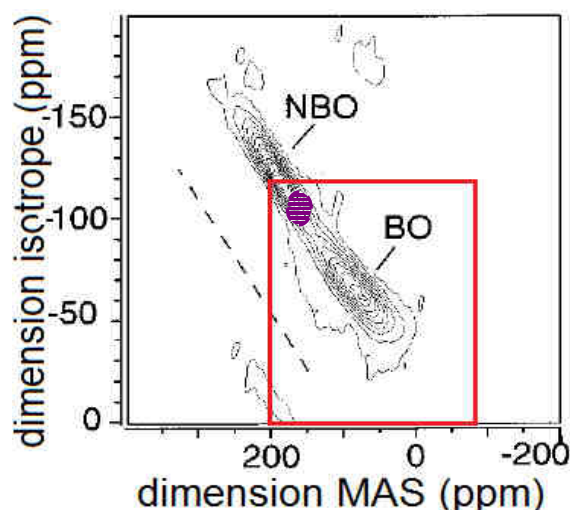


Figure 73. Spectre de RMN MQ MAS de ^{17}O (9,4 T) d'un verre aluminosilicaté riche en lanthane ($50\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3$), d'après [Schaller et Stebbins, 1998]. Pour faciliter la comparaison avec nos spectres, le spectre a subi une rotation et une réflexion d'axe et le cadre rouge représente notre zone de travail

V.1.b. Existence de sites mixtes

Pour rappel, les sites mixtes sont définis comme des sites où l'oxygène non-pontant serait entouré de paires de cations composées d'ions calcium et sodium. L'existence de ces sites a été montrée sur des verres simples Si-Na-Ca présentés en Figure 74 [Lee et Stebbins, 2003].

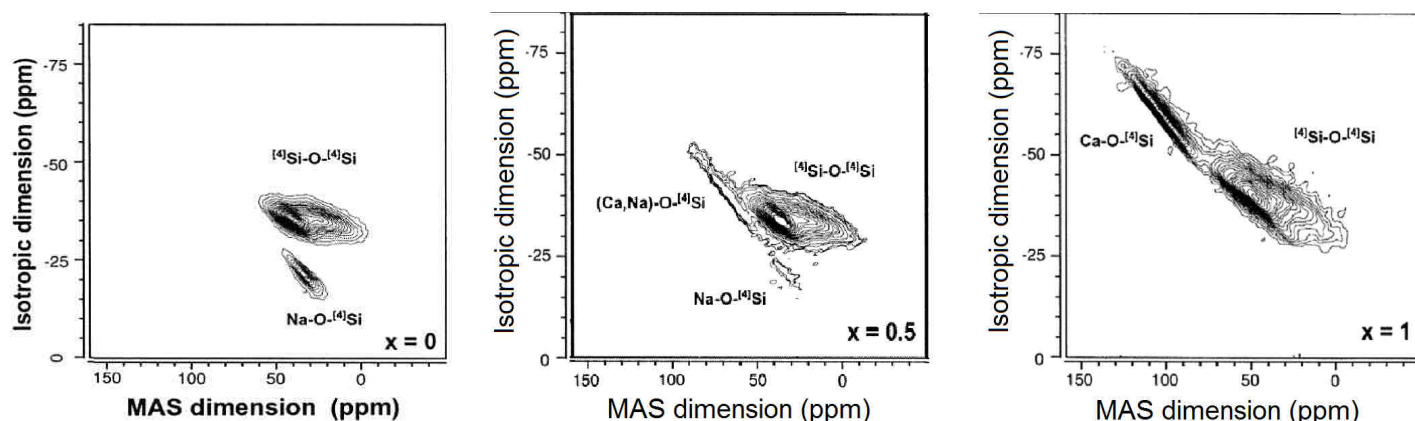


Figure 74. Spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O (14,1 T) de verres silicatés de compositions $75\text{SiO}_2 - 25(1-x)\text{Na}_2\text{O} - 25x\text{CaO}$ (avec $x = \frac{\text{CaO}}{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}} = 0 ; 0,5 \text{ et } 1$) montrant l'existence de sites mixtes d'après [Lee et Stebbins, 2003] (Pour faciliter la comparaison avec nos spectres, le spectre a subi une rotation et une réflexion d'axe)

Le premier verre ($x=0$) est uniquement constitué d'oxydes de silicium et de sodium : il met en évidence le groupement Si-O-Na vers 30 ppm (dimension MAS). Le troisième verre ($x=1$) contient uniquement de l'oxyde de silicium et de calcium (pas de sodium) : la contribution Si-NBO[†] est alors assimilée à Si-O-Ca (vers 110 ppm en dimension MAS). Le verre présenté au milieu de la figure contient autant d'oxyde de calcium que d'oxyde de sodium, une nouvelle contribution apparaît alors dans une position intermédiaire aux deux verres précédents vers 70 ppm (dimension MAS). Cette dernière est alors attribuée à des sites mixtes de type Si-O-(Na, Ca).

Ces sites n'existent que sous certaines conditions d'après [Lee et al., 2003] :

- en présence de cations de **même charge** mais de **rayons** suffisamment **différents** (i.e. avec $\Delta r > 0,3\text{\AA}$) : par exemple en présence de Ba^{2+} et Mg^{2+} . Dans ce cas, l'effet stérique prédomine, les atomes d'oxygène non-pontants préfèrent ainsi les cations les plus gros (dans l'exemple, Ba^{2+} au détriment de Mg^{2+}). Ceci se traduit alors par une contribution des oxygènes non-pontants plus importante au niveau de Si-O-Ba que de Si-O-Mg (avec $r(\text{Ba}^{2+}) > r(\text{Mg}^{2+})$).

- en présence de cations de **charge différente** mais de **rayons** ioniques **proches** : c'est le cas des sites mixtes avec Ca et Na représenté sur la Figure 74. Dans ce cas, la différence de charge (effet électrostatique) joue un rôle primordial favorisant la formation de paires dissemblables. La contribution des oxygènes non-pontants est alors plus importante au niveau du cation ayant la plus grande charge ionique.

La création de telles paires dissemblables est expliquée par le fait que ce mélange permet une distribution homogène des charges dans la structure vitreuse [Lee et al., 2003].

[†] NBO = oxygène non-pontant et BO = oxygène pontant

Dans le cas des verres étudiés ici, les rayons ioniques des cations sodium, calcium et lanthane restent relativement proches, seule la force de champ change. Les rayons ioniques de ces trois cations sont répertoriés dans le Tableau 9. Nous pouvons alors nous attendre à l'existence de sites mixtes au sein des compositions étudiées.

Tableau 9. Rayons ioniques pour divers cations [Shannon, 1976]

cation	charge	coordinence	Rayon ionique (Å)
Na	1	VI	1,02
Ca	2	VI	1,00
La	3	VII	1,10
La	3	VIII	1,16

Les quantifications des spectres de RMN MAS et MQ MAS de ^{17}O ont été réalisées à 300 MHz et 500 MHz et conduisent à des résultats similaires (Figure 75). Ces deux champs ont été utilisés afin de pondérer différemment les effets du déplacement chimique (qui varie linéairement avec le champ) et les effets quadrupolaires (qui varient comme l'inverse du champ). La simulation (en pointillés) est en bon accord avec le spectre expérimental (en traits pleins). Par ailleurs, le fait que la quantification des différentes entités n'évolue pas suivant la fréquence utilisée permet ensuite de valider la quantification. La méthode de quantification est explicitée dans [Angeli *et al.*, 2008].

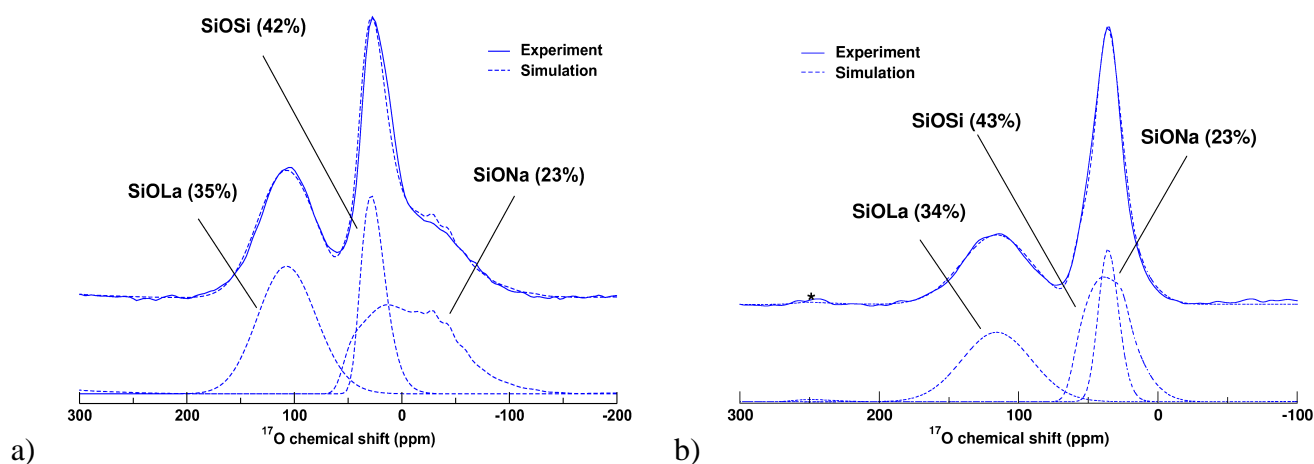


Figure 75. Spectres de RMN MAS de ^{17}O du verre Si5La/Na acquis a) à 300 MHz et b) à 500 MHz en traits pleins et spectres simulés en pointillés qui donnent des quantifications identiques quelque soit la fréquence utilisée, ce qui permet de valider la quantification

A partir de la composition du verre, il est possible de remonter à la fraction des oxygènes non-pontants et ainsi de comparer ces valeurs aux quantifications des spectres de RMN. Dans ce verre très simple, la **fraction d'oxygène non-pontant** correspond au rapport de la somme des oxygènes non-pontants sur le nombre total d'oxygène présent dans le verre :

$\frac{2 \times (\% \text{mol } Na_2O + 3 \times \% \text{mol } La_2O_3)}{\sum O}$. Celle-ci considère que les ions sodium et lanthane

créent respectivement un et trois atomes d'oxygène non-pontants. Dans un premier temps, une distribution aléatoire des oxygènes est employée dans les calculs. Ainsi, la probabilité d'avoir une spéciation Si-O-Na est identique à celle d'avoir une spéciation Si-O-La (proportionnellement à la teneur de Na et de La du verre). Les valeurs ainsi obtenues par calcul théorique pour le verre Si5La/Na sont répertoriées dans le Tableau 10 et sont comparées aux valeurs obtenues par quantification des spectres de RMN MAS de ^{17}O (à 300 et 500 MHz).

Tableau 10. Spéciation de l'oxygène pour le verre Si5La/Na déterminée à partir des quantifications des spectres RMN MAS de ^{17}O (à 300 et 500 MHz) et à partir des calculs supposant un modèle aléatoire

Si5La/Na	RMN (300MHz)	RMN (500MHz)	Calcul
Si-O-Si	42	43	42,4
Si-O-Na	23	23	41,3
Si-O-La	35	34	16,3
Si-O-NBO	58	57	57,6

On remarquera que la quantification RMN MAS de ^{17}O donne la même spéciation de l'oxygène que les spectres aient été acquis à 300 ou à 500 MHz, ce qui tend à renforcer la confiance dans la simulation des spectres.

Les valeurs obtenues pour Si-O-Si et Si-O-NBO par quantification RMN ou par calcul théorique sont relativement proches ce qui conforte le fait que les ions sodium et lanthane créent respectivement un et trois oxygènes non-pontants. Ceci confirme alors le fait que l'ion lanthane agirait donc comme un modificateur de réseau « classique ». Néanmoins, le calcul théorique montre une spéciation de Si-O-Na trop importante par rapport à la quantification RMN alors que la contribution Si-O-La est sous-estimée par le calcul. Ceci tend à confirmer l'existence de sites mixtes Na, La. En effet, La et Na possèdent un rayon ionique proche mais des charges différentes. D'après Lee *et al.*, c'est alors le cation le plus chargé qui aura la préférence des oxygènes non-pontants [Lee *et al.*, 2003] : c'est bien ce que nous observons puisque c'est la contribution Si-O-La qui est sur-estimée au détriment de Si-O-Na. Des cations sodium sont donc présents au sein de la contribution Si-O-La, contribution qui sera ensuite notée : Si-O-(La, Na).

V.2. COMPLEXIFICATION DU SYSTEME : VERS LES BOROSILICATES DE TERRES RARES

A présent, la contribution associée à l'ion lanthane est clairement identifiable, il est alors possible de complexifier la composition des verres pour comprendre le rôle de l'ion

lanthane au sein des verres borosilicatés. Pour cela trois autres verres sont enrichis en ^{17}O : l'un est sans oxyde de calcium mais avec 4%mol La_2O_3 , un autre est sans oxyde de lanthane mais avec 12%mol CaO et un dernier possède à la fois des oxydes de calcium (12%mol) et de lanthane (4%mol). Les compositions théoriques sont rappelées dans le Tableau 11 tandis que les compositions analysées sont répertoriées dans l'Annexe 2.

Tableau 11. Compositions théoriques molaires des verres borosilicatés enrichis en ^{17}O

%mol	0Ca4La/Si	12Ca0La/Si	12Ca4La/Si
SiO₂	56	56	56
B₂O₃	18	18	18
Na₂O	22	14	10
CaO	0	12	12
La₂O₃	4	0	4

Leurs spectres MAS sont présentés sur la Figure 76. Comme précédemment et encore plus du fait de la complexité de la composition des verres, les spectres MAS sont peu résolus et englobent de nombreuses contributions. Néanmoins, on remarquera à nouveau, pour tous les verres qui possèdent des ions lanthane, la contribution caractéristique de l'oxygène lié à cet élément vers 110 ppm.

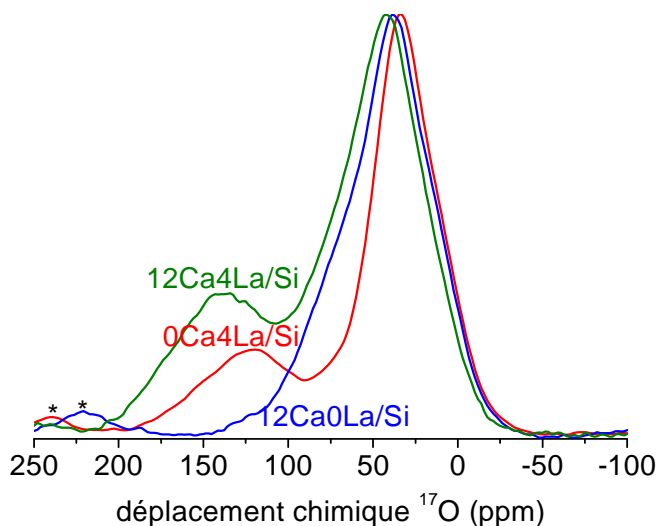


Figure 76. Spectres RMN MAS de ^{17}O (11,7 T) de verres borosilicatés riche en calcium et sans lanthane (12Ca0La/Si), riche en calcium et lanthane (12Ca4La/Si) et sans calcium et riche en lanthane (0Ca4La/Si)

L'utilisation de la RMN MQ MAS de ^{17}O se révèle à nouveau indispensable. Afin d'identifier plus aisément les différents groupements, la Figure 77 présente les différentes contributions au sein d'un verre sodo-calcique borosilicaté de composition $70\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - 2\text{CaO}$ [Angeli *et al.*, 2008].

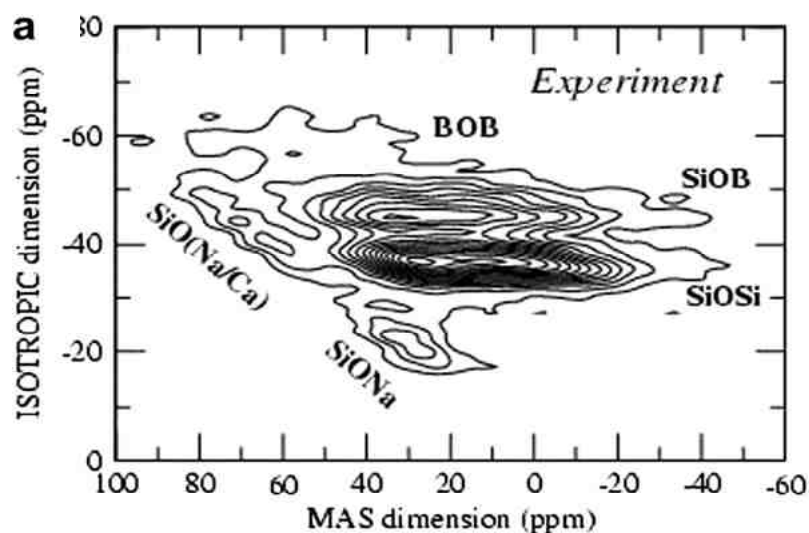
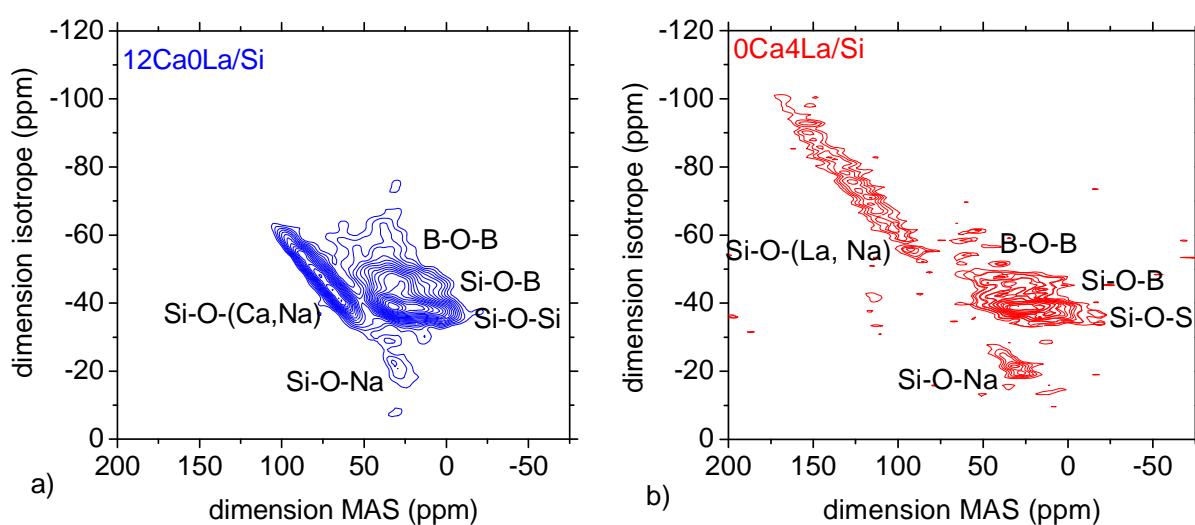


Figure 77. Spectre de RMN MQ MAS de ^{17}O d'un verre sodo-calcique borosilicaté (11,7 T), d'après [Angeli et al., 2008]

Ces spectres sont constitués de différents groupements, certains bien résolus sur la dimension MAS comme Si-O-Na vers 30 ppm et Si-O-(Na, Ca) vers 70 ppm ; et d'autres dont la dimension isotrope donne une meilleure résolution comme Si-O-Si vers -30 ppm, Si-O-B vers -45 ppm et B-O-B vers -60 ppm.

Les spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O de nos verres borosilicatés (avec des ions lanthane et sans ion calcium, sans ions lanthane et avec des ions calcium et avec des ions lanthane et calcium) sont représentés sur la Figure 78.



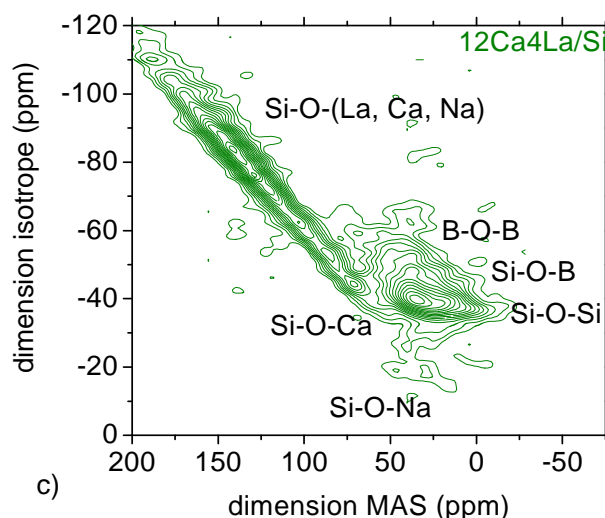


Figure 78. Spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O (11,7 T) de a) $^{12}\text{Ca}_0\text{La}/\text{Si}$: verre avec calcium et sans lanthane, b) $^{0}\text{Ca}_4\text{La}/\text{Si}$: verre sans calcium et avec lanthane et c) $^{12}\text{Ca}_4\text{La}/\text{Si}$: verre avec calcium et lanthane

Le spectre du verre $^{12}\text{Ca}_0\text{La}/\text{Si}$ est assez proche de celui présenté en Figure 77, néanmoins, dans notre cas, la teneur en oxyde de calcium étant beaucoup plus élevée, la contribution des Si-O-Ca est bien plus étendue.

L'absence d'oxyde de calcium est clairement visible sur le verre $^{0}\text{Ca}_4\text{La}/\text{Si}$ car la zone dite mixte est inexistante. La région des oxygènes associés aux ions calcium est en fait constituée d'une part d'une région Si-O-Ca et d'autre part, d'une zone intermédiaire, dite mixte, qui contient à la fois des ions sodium et des ions calcium comme cela a été explicité précédemment.

Par ailleurs, la contribution associée aux ions lanthane, détectée précédemment, est ici aussi facilement identifiable. En revanche, cette contribution est beaucoup plus étendue que dans le cas du verre $\text{Si}_5\text{La}/\text{Na}$ qui contient pourtant un pourcentage légèrement plus important d'oxyde de lanthane. Ceci peut être dû à la présence de cations calcium qui contribue aussi à la formation de sites mixtes. En effet, plus la charge du cation modificateur est élevée et plus la contribution de l'oxygène associé apparaît plus étendue le long de la dimension isotrope. Ceci signifie que la configuration des ions sodium autour des oxygènes non-pontants est plus ordonnée que celle des ions calcium et que des ions lanthane [Lee et Stebbins, 2003].

Ici aussi, des quantifications RMN ont été réalisées sur les spectres de RMN MAS et MQ MAS de ^{17}O . Un exemple de simulation de spectre de RMN MQ MAS de ^{17}O est proposé en Figure 79, c'est à partir de ces simulations que l'on remonte à une quantification des différentes contributions. Du fait du fort recouvrement des sites B-O-B, Si-O-B et Si-O-Si, la quantification ne portera que sur la contribution associée aux atomes d'oxygène non-pontants.

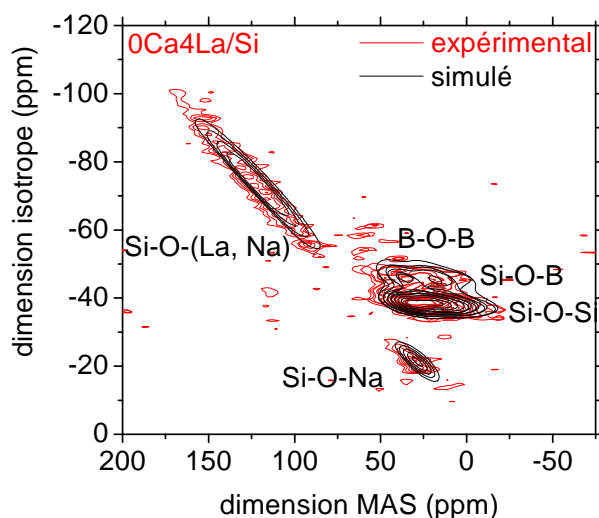


Figure 79. Spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O expérimental (rouge) et simulé (noir) pour le verre 0Ca4La/Si

En parallèle, les différentes contributions peuvent aussi être calculées à partir de la composition verrière. Le système est plus complexe que précédemment du fait notamment de la présence d'atomes de bore. Il est néanmoins possible de remonter à la fraction des oxygènes non-pontants.

Pour calculer la **fraction des oxygènes non-pontants**, on considérera que les ions sodium, calcium et lanthane créent respectivement un, deux et trois oxygènes non-pontants. Pour obtenir le nombre d'oxygènes non-pontants total, est alors enlevée la quantité d'ions sodium compensateurs des atomes de bore tétracoordinnés pour chaque composition. La fraction des oxygènes non-pontants est déduite en divisant le nombre d'oxygènes non-pontants total par le nombre total de tous les oxygènes présents dans le verre (somme de tous les oxygènes au sein de tous les oxydes pondérés par le pourcentage molaire) suivant la formule ci-dessous :

$$\text{Fraction d'oxygènes non-pontants} = \frac{2(\% \text{ mol } \text{Na}_2\text{O} + \% \text{ mol } \text{CaO} + 3 \times \% \text{ mol } \text{La}_2\text{O}_3 - \% \text{ mol } \text{B}_2\text{O}_3 \times \% \text{B}^{\text{IV}})}{\sum \text{O}}$$

La fraction des oxygènes non-pontants est alors calculée pour les verres 0Ca4La/Si, 12Ca0La/Si et 12Ca4La/Si. Les valeurs ainsi obtenues sont ensuite comparées aux valeurs acquises par la quantification des spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O dans le Tableau 12.

Tableau 12. Comparaison des fractions d'oxygènes non-pontants (NBO) par calcul et par quantification RMN et proportion des atomes de bore tétracoordinnés

	0Ca4La/Si		12Ca0La/Si[‡]		12Ca4La/Si	
	RMN	Calcul	RMN	calcul	RMN	Calcul
NBO	31	24,6	16,0	16,5	32	33,8
% BO₄	58		56		44	

Les valeurs obtenues pour la fraction d'oxygène non-pontant par RMN ou par calcul sont relativement proches ce qui conforte le fait que les ions sodium, calcium et lanthane créent respectivement un, deux et trois oxygènes non-pontants. Cela permet également de valider la quantification RMN.

Par la suite, nous avons choisi une distribution aléatoire des oxygènes non-pontants entre les trois cations Na, Ca et La introduits. Les spéciations de l'oxygène ainsi calculées sont ensuite comparées aux quantifications réalisées sur les spectres de RMN MQ MAS de ¹⁷O dans le Tableau 13.

Tableau 13. Spéciation des oxygènes non-pontants pour les verres 0Ca4La/Si et 12Ca4La/Si en supposant un modèle aléatoire (calcul classique) et un modèle tenant compte de la présence de sites mixtes basés sur le changement de coordinence des atomes de bore (libération d'ions sodium qui ne contribuent qu'à la création de sites mixtes) - Comparaison aux quantifications des spectres de RMN MQ MAS de ¹⁷O

Avec le calcul classique

	0Ca4La/Si		12Ca0La/Si	
Calcul classique	RMN	Calcul	RMN	calcul
Si-O-Na	5	11,3	2	4,0
Si-O-Ca	-	-	14	12,5
Si-O-La	26	13,3	-	-
Si-O-NBO	31	24,6	16	16,5

Avec le calcul tenant compte de l'existence des sites mixtes

	0Ca4La/Si		12Ca0La/Si	
Avec sites mixtes	RMN	Calcul	RMN	calcul
Si-O-Na	5	5,3	2	0
Si-O-Ca	-	-	14	16,5
Si-O-La	26	19,3	-	-
Si-O-NBO	31	24,6	16	16,5

Par le calcul classique (modèle aléatoire), les contributions Si-O-Na sont surestimées tandis que les contributions Si-O-Ca et Si-O-La sont sous-estimées par rapport aux quantifications réalisées sur les spectres MQ MAS de ¹⁷O. Ceci traduit l'existence de sites mixtes [Lee et Stebbins, 2003]. Si l'ion calcium est associé à l'ion sodium, l'ion lanthane peut donc sur le même principe être associé aux cations de calcium et de sodium.

[‡] à partir de la composition théorique

De ce fait, l'ion sodium, dans notre cas, est susceptible d'être localisé à proximité des ions lanthane et calcium, contribuant ainsi à la formation de sites mixtes et aussi à la diminution des atomes de bore tétracoordinnés puisqu'il y a alors moins d'ions sodium disponibles pour compenser cette entité.

Par ailleurs, nous pouvons donner une estimation du nombre d'atomes de sodium libérés par les atomes de bore tétracoordinnés pour une charge non alcaline ajoutée en se rapprochant des quantifications RMN. Pour cela, un certain nombre de charges de l'ion sodium est transféré sur les contributions comprenant les ions calcium et lanthane de façon à se rapprocher des quantifications des groupements Si-O-Na, Si-O-Ca et Si-O-La obtenues par RMN. Cet ajustement donne alors les valeurs répertoriées dans le Tableau 13 (tableau de droite). Il semble aussi apparaître qu'une charge positive non alcaline nécessite l'apport de 0,45 ion sodium environ. Cette valeur apparaît plutôt cohérente si l'on trace le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés en fonction de la charge ajoutée comme le montre la Figure 80. Il apparaît justement une pente d'environ 0,45, ce qui pourrait confirmer la nécessité de 0,45 ion sodium pour toute charge non alcaline ajoutée (et dans le cas d'une substitution sur l'oxyde de sodium).

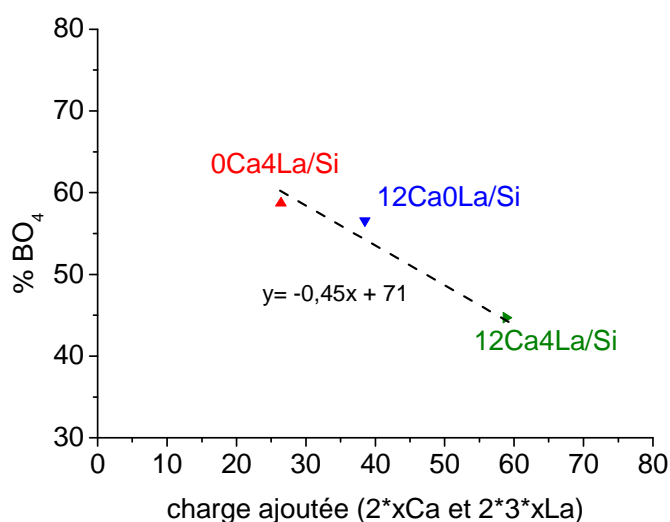


Figure 80. Corrélation entre le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés et la charge ajoutée (x_2 pour 1CaO et x_6 pour 1La₂O₃) pour les verres borosilicatés enrichis en ¹⁷O (0Ca4La/Si, 12Ca0La/Si et 12Ca4La/Si)

Si les proportions ne sont qu'indicatives, néanmoins, les valeurs obtenues par calcul en supposant que tous les ions sodium libérés par le changement de coordinence des atomes de bore engendrent la création de sites mixtes avec les ions calcium et lanthane donnent une tendance qui se rapproche des quantifications réalisées sur les spectres de RMN MQ MAS de ¹⁷O. La formation de sites mixtes se fait clairement au détriment d'une partie des atomes de sodium compensateurs des atomes de bore tétraédriques, d'où le changement de coordinence d'une partie des atomes de bore.

V.3. PRESENCE D'OXYGENES DITS LIBRES ?

Précédemment, nous avons vu que lorsqu'un ion lanthane remplaçait trois ions sodium, il apparaissait des modifications du spectre de RMN de ^{29}Si [Schaller *et al.*, 1999]. Cette substitution était justifiée par le fait, qu'en théorie, un ion lanthane chargé 3+ crée trois fois plus d'oxygènes non-pontants que l'ion sodium chargé +. Dans ce cas, il est attendu un rapport oxygène non-pontant par tétraèdre de silicium constant.

Néanmoins, la déconvolution de ces spectres présentés en Figure 58 semblait indiquer une évolution de ce ratio. Schaller *et al.*, supposent alors que l'ion lanthane ne crée pas autant d'oxygènes non-pontants que trois ions sodium. Pour expliquer ce comportement, une des hypothèse avancée serait l'existence d'atomes d'oxygène non liés à un formateur de réseau tel le silicium [Schaller *et al.*, 1999]. D'après ses calculs (basés sur l'écart entre le ratio Q^4/Q^3 théorique et issus des déconvolutions des spectres de RMN de ^{29}Si), un atome d'oxygène sur les trois apportés par La_2O_3 pourrait alors contribuer à la création d'oxygènes dits libres (voir partie II.4). Néanmoins, la moindre validité que l'on peut accorder aux déconvolutions réalisées au sein de verres constitués d'autres éléments qu'uniquement Si et Na (Figure 58) a précédemment été discuté (voir partie II.4).

Le verre le plus chargé en lanthane NaLa12 (4% mol La_2O_3) étudié par Schaller *et al.*, posséderait alors environ 2,4% d'oxygènes libres. Ces oxygènes dits libres sont observés dans des simulations effectuées par dynamique moléculaire [Park *et al.*, 2002]. En revanche, on notera que la quantité d'oxygènes non-pontants par dynamique moléculaire est relativement constante dans la série de verres où un ion lanthane substitue trois ions sodium bien qu'expérimentalement, les déconvolutions des spectres RMN MAS de ^{29}Si semblaient montrer que la quantité d'oxygènes non-pontants diminuait substantiellement [Schaller *et al.*, 1999].

Néanmoins, la dynamique moléculaire montre la présence d'oxygènes liés à deux atomes de lanthane et à aucun silicium dans des compositions similaire à celles étudiées par Schaller *et al.* [Park *et al.*, 2002]. L'existence de tels oxygènes liés à deux atomes de lanthane est donc en accord avec l'hypothèse de Schaller. Cependant, la dynamique moléculaire prévoit une quantité moindre d'oxygènes libres par rapport aux calculs de Schaller. En effet, par dynamique moléculaire, toutes les entités La-O-La ne sont pas comptabilisées en tant qu'oxygènes libres mais seulement sont pris en compte les dimères, trimères voire les espèces plus 'polymérisées' [Park *et al.*, 2002].

Nous avons voulu par la suite vérifier la présence d'oxygènes liés à deux atomes de lanthane dans les compositions les plus chargées en terres rares dans les séries de verres utilisées dans cette thèse.

Dans un premier temps, un verre très chargé en La_2O_3 (12% mol La_2O_3 - verre 12La/Si) a été observé au MET afin de déterminer s'il y aurait des hétérogénéités avec notamment des zones riches en silice. L'existence de telles zones pourrait être un argument en faveur de la présence d'oxygènes libres. Comme le montre la Figure 81a, le verre 12La/Si apparaît homogène à l'échelle de l'analyse MET. L'absence d'hétérogénéité tend à exclure

l'hypothèse de la présence de zones de compositions hétérogènes due à l'existence d'oxygènes libres, tout du moins à l'échelle du MET. Par ailleurs, des analyses SAXS et USAXS réalisées sur les verres montrent un large plateau de Porod (comportement en q^{-4}) jusqu'à $q=0,04 \text{ \AA}^{-1}$. L'exemple du verre 12La/Si le plus chargé en oxyde de lanthane est présenté sur la Figure 81b. Ce comportement est caractéristique de la diffusion des grains de verres. L'absence d'autres contributions sur le signal indique que les verres sont homogènes à l'échelle nanométrique [Sicard *et al.*, 2004].

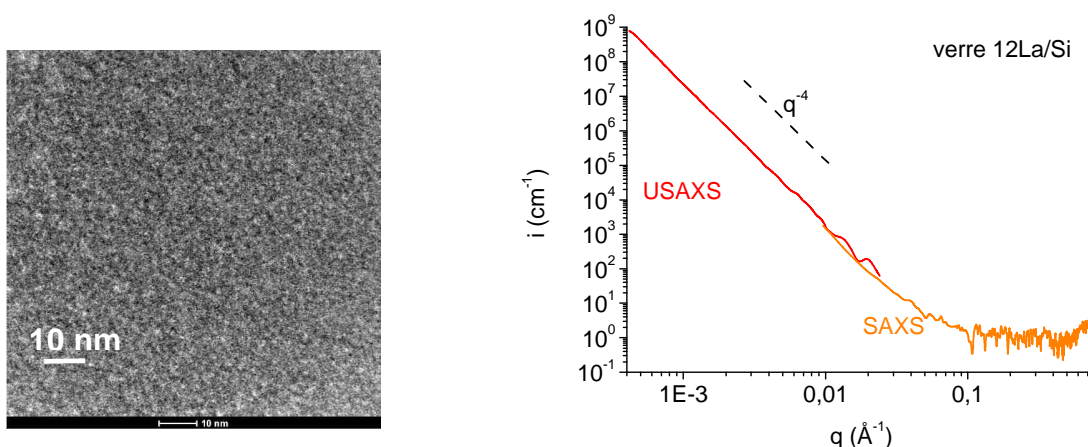


Figure 81. a) Cliché MET du verre 12La/Si b) Profil de diffusion du verre 12La/Si

Dans un second temps, nous avons assimilé les oxygènes libres à des oxygènes liés à deux atomes de lanthane. De tels groupements existent au sein de l'oxyde de lanthane. Pour cela, une référence d'oxyde de lanthane a été enrichie en ^{17}O . Le signal caractéristique est présenté par la Figure 82. Il est constitué de deux pics vers 584 ppm, spécifique de OLa_4 , et vers 467 ppm, typique de OLa_6 et est représentatif de liaisons La-O-La.

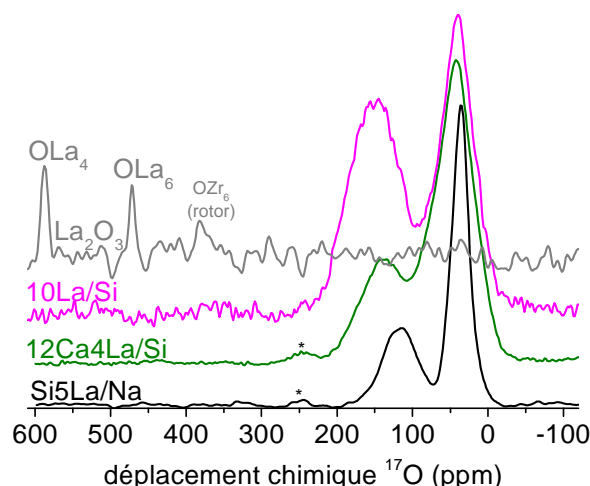


Figure 82. Spectres de RMN MAS de ^{17}O (11,7 T) de La_2O_3 , Si5La/Na , 12Ca4La/Si , 10La/Si afin de vérifier l'existence de La-O-La

Cette région a par la suite été observée sur les spectres de RMN MAS de ^{17}O des verres les plus chargés en terres rares et enrichis en ^{17}O de notre étude. Les verres présentés sur la Figure 82 appartiennent à différentes séries et sont tous riches en oxyde de lanthane : tout d'abord, il y a le verre silicaté Si5La/Na , ensuite deux verres borosilicatés : l'un, 12Ca4La/Si , a déjà été montré précédemment ; l'autre, appelé 10La/Si , appartient en fait à une série de verre ($x\text{La/Si}$) utilisée pour l'étude du comportement à long terme (de composition $50\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - 10\text{La}_2\text{O}_3$). Ce dernier verre est intéressant à observer car il s'agit du verre enrichi en ^{17}O le plus chargé en oxyde de lanthane, ce qui devrait accentuer le signal des oxygènes libres s'ils sont présents.

Suivant l'hypothèse de Schaller [Schaller *et al.*, 1999], à savoir qu'un atome d'oxygène sur les trois apportés par La_2O_3 donnerait un oxygène libre, le pourcentage théorique d'oxygènes libres ainsi calculé dans les verres est répertorié dans le Tableau 14.

Tableau 14. Pourcentage théorique d'oxygènes libres (O^{2-}) présent dans les verres Si5La/Na , 12Ca4La/Si et 10La/Si , calculs supposant qu'un O sur les trois apportés par La_2O_3 conduit à la formation d'un O^{2-} [Schaller *et al.*, 1999]

Verre	Si5La/Na	12Ca4La/Si	10La/Si
% théorique d' O^{2-}	2,7	2,0	4,8

Si les teneurs théoriques en oxygènes libres sont relativement faibles pour les verres Si5La/Na et 12Ca4La/Si , le pourcentage calculé pour le verre 10La/Si est non négligeable et à cette hauteur, la contribution devrait apparaître. Néanmoins, au sein des trois verres, aucun La-O-La n'est visible. Cette absence conforte alors le rôle de modificateur des ions lanthane et renforce également l'idée que de nombreuses précautions sont à prendre pour interpréter les spectres de RMN MAS de ^{29}Si pour des verres complexes comme ceux étudiés ici.

VI. CONCLUSION

Ce chapitre a permis d'étudier l'impact sur la structure des verres borosilicatés des cations lanthane et calcium via deux séries principales de verres où l'oxyde de calcium ou de lanthane est substitué à l'oxyde de sodium. Il apparaît un comportement relativement similaire pour ces deux cations qui possèdent néanmoins une charge (et donc une force de champ) différente.

En effet, l'apparition de ces deux cations près du silicium peut se traduire par une dépolymérisation. L'ion lanthane apparaît alors se comporter comme un cation modificateur, à l'instar de l'ion calcium.

Néanmoins, l'ajout de ces modificateurs (cations calcium et lanthane) montre un comportement différent de l'ion sodium sur la coordinence des atomes de bore. En effet, bien qu'en excès d'ions sodium sur certains verres, la coordinence de certains atomes de bore passe de IV à III au fur et à mesure de l'ajout d'ions calcium ou lanthane. Il a été mis en

évidence une **corrélation entre les charges issues de cations non-alcalins et la proportion d'atomes de bore tétracoordinnés**. Les ions calcium et lanthane ont donc un comportement dépendant de leur charge. **Les ions calcium et lanthane ne compensent pas les atomes de bore tétracoordinnés**. En présence d'ions calcium et lanthane, une partie des ions sodium sont libérés des atomes de bore qui sont convertis en atomes de bore tricoordinnés. Par ailleurs, un changement de l'environnement de l'ion sodium est également constaté.

En outre, les calculs théoriques, par comparaison aux quantifications de la RMN de ^{17}O , confirment **l'existence de sites mixtes**. Ces sites sont, par exemple, favorisés en présence de cations de différentes charges et de rayons ioniques équivalents comme c'est le cas dans les verres étudiés. C'est la création de ces sites mixtes, nécessitant des ions sodium, qui provoque alors la **conversion d'une partie des atomes de bore** tétracoordinnés en atomes de bore tricoordinnés ; le bore étant une des espèces les plus flexibles (deux coordinences possibles). Par ailleurs, **l'absence d'oxygènes libres**, en quantité significative, notamment sous forme de regroupements de lanthane au sein des verres étudiés a été déterminée.

L'impact structural de l'ion lanthane ayant été évalué sur la structure des verres borosilicatés et assimilé à celui d'un ion calcium plus chargé, nous pouvons nous interroger sur le comportement à long terme de matrices vitreuses riches en terres rares. Nous tâcherons de corréler ces données structurales aux cinétiques à très court terme en mode dynamique, correspondant à l'hydrolyse du réseau silicaté mais aussi d'utiliser ces données pour suivre l'évolution de l'impact structural des terres rares dans la pellicule d'altération.

Chapitre 4. Rôle des terres rares au cours de l'altération

Il est généralement attendu que l'altération des verres nucléaires ne commence pas avant 1000 années après leur enfouissement, ce temps correspondant au temps de vie du sur-conteneur métallique. Même si les altérations en mode dynamique (avec fort renouvellement de solution) ne sont pas représentatives des conditions réelles d'altération des verres nucléaires dans leur lieu de stockage, car loin des conditions de saturation de la solution, elles permettent néanmoins d'accéder à la vitesse d'hydrolyse du réseau silicaté (vitesse initiale). Les altérations en mode statique sont plus représentatives des conditions réelles d'altération car la solution altérante peut devenir saturée avec des éléments issus du verre. En effet, l'eau du site va progressivement accéder au verre. Pour atteindre plus rapidement les conditions de saturation, le travail en laboratoire s'effectue avec des échantillons de poudres de verre qui possèdent une surface spécifique élevée et en utilisant une température élevée (90°C dans ce travail).

Précédemment, le rôle structural des terres rares au sein des matrices vitreuses borosilicatées a été étudié dans le chapitre 3. Les ions terres rares présentent un comportement structural assimilable au cation de calcium, de type modificateur. Néanmoins, l'altération ajoute une complexité supplémentaire car la chimie en solution des éléments est également à prendre en compte. A cet égard, les terres rares sont relativement insolubles et pourraient alors se comporter comme un autre élément insoluble : le zirconium par exemple. De ce fait, on s'intéressera au rôle des terres rares sur différents régimes d'altération ainsi que sur leur devenir au cours de l'altération.

Ce chapitre est constitué de deux parties principales : la première traite du rôle des terres rares aux premiers instants de l'altération (mode dynamique) et tente d'établir des relations entre la structure du verre sain et la vitesse initiale de dissolution ; la seconde étudie le rôle des terres rares sur l'altération à plus long terme (mode statique) afin d'établir des relations entre la structure de la couche d'altération, les cinétiques et la rétention des terres rares.

I. VITESSE INITIALE DE DISSOLUTION V_0

Les premiers temps de l'altération sont généralement étudiés en mode dynamique : en théorie, la solution altérante est exempte d'éléments issus de l'altération (il n'y a pas rétroaction des éléments), seule la composition du verre (et la structure) a une influence sur la cinétique d'altération (pour une température, une composition et un pH donnés pour la solution altérante). Cette vitesse initiale de dissolution est une caractéristique intrinsèque du verre [Godon *et al.*, 2004].

Dans un premier temps, différents débits ont été testés sur un verre qui possède une vitesse d'altération très élevée afin de déterminer le débit surfacique Q/S critique. Ce rapport Q/S critique correspond au rapport, à partir duquel, la vitesse de dissolution n'est plus dépendante du débit. Généralement, plus le ratio Q/S est faible, plus les vitesses de dissolution sont petites car la solution devient de plus en plus concentrée en éléments dissous issus du verre [McGrail *et al.*, 1997]. Pour un Q/S élevé, les vitesses de dissolution convergent vers une valeur unique : la vitesse initiale de dissolution. Dans ces solutions très diluées, la vitesse est alors indépendante des effets de saturation de la solution [Icenhower *et al.*, 2008]. La comparaison des vitesses de dissolution entre différentes compositions verrières peut uniquement être réalisée dans ces conditions, où la chimie en solution, en théorie, n'est pas censée interférer. Différentes conditions de débit ont été testées sur un verre de vitesse initiale élevée. Un débit de 7 mL/min a ainsi été sélectionné et appliqué sur toutes les séries de verres étudiées.

La vitesse initiale de dissolution a été mesurée à pH7 et à 90°C. Sur certains verres, le dosage a été réalisé à la fois sur le bore et sur le silicium (Figure 83). La vitesse de dissolution est identique pour ces deux éléments, la congruence entre le bore et le silicium est donc vérifiée.

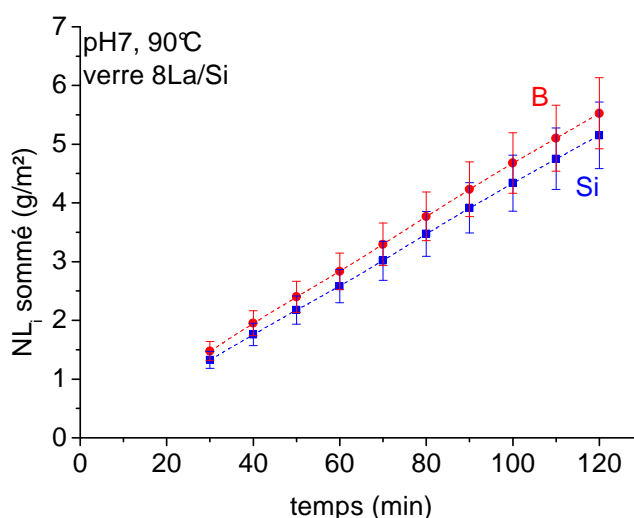


Figure 83. Exemple de la congruence entre le bore et le silicium sur le verre 8La/Si en vitesse initiale à pH7 et à 90°C - Les pointillés servent de guide visuel

La congruence bore-silicium étant établie, la méthode de mesure des vitesses initiales de dissolution est validée et peut alors être appliquée à tous les verres à des fins de comparaison.

I.1. EFFET DES OXYDES DE TERRES RARES (NATURE ET CONCENTRATION)

Pour évaluer l'impact de la nature de la terre rare et de la concentration en oxyde de terre rare sur la vitesse initiale de dissolution, deux séries de verres ont été synthétisées. Les

compositions verrières sont basées sur celles de [Cailleteau, 2008], les oxydes de terres rares étant rajoutés à la place de la zirconie (et en substitution à la silice). Les valeurs des vitesses initiales de dissolution à pH7 et à 90°C pour les verres contenant les oxydes de terres rares sont répertoriées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Vitesses initiales de dissolution (90°C) à pH7 acquises en mode dynamique (test colonne) pour les verres avec des oxydes de terres rares

$\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	$V_0(\text{pH7})$	$\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	$V_0(\text{pH7})$
0La/Si	80±2,4	4Nd/Si	12±0,88
2La/Si	30±1,7	4Eu/Si	13±0,26
4La/Si	16±0,83	0Ca4La/Na	24±0,48
8La/Si	61±1,2	0Ca8La/Na	10±0,5
12La/Si	72±6,4	0Ca10La/Na	13±1,2

La première série compare la nature de trois ions terres rares : l'ion europium, l'ion néodyme et l'ion lanthane. Pour cela, la teneur en oxyde de terre rare a été fixée à 4%mol TR_2O_3 . Les vitesses initiales de dissolution pour ces trois verres sont représentées sur la Figure 84 par les points rouge, violet et vert, respectivement. Une différence très faible suivant la nature de la terre rare est visible sur ces cinétiques. Le verre chargé en oxyde de lanthane (4%mol) a une vitesse initiale plus importante que les verres chargés avec de l'oxyde de néodyme ou d'euprium. Ce comportement pourrait être attribué à la forte hygroscopicité de l'oxyde de lanthane par rapport aux autres oxydes de terres rares.

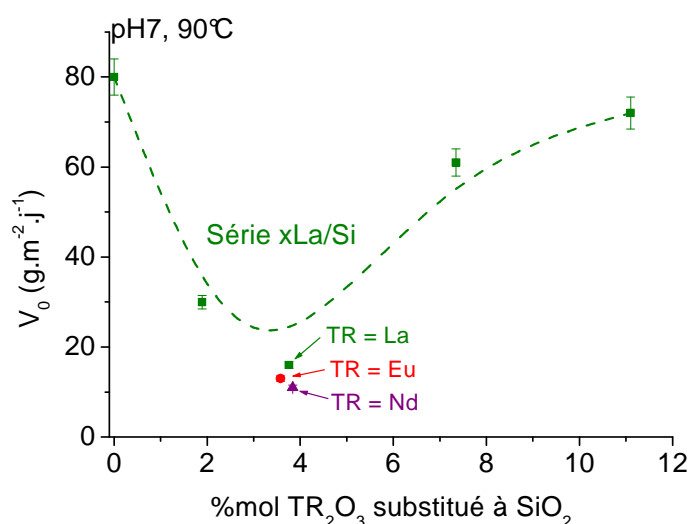


Figure 84. Vitesses initiales de dissolution à pH7 et à 90°C en fonction de la teneur en La_2O_3 et pour différentes natures de terres rares (La, Nd et Eu - 4%mol TR_2O_3) où 1 TR_2O_3 substituée à la place de 1 SiO_2 - Les pointillés servent de guide visuel

Etant donné la similitude des résultats, seul l'ion lanthane a été étudié par la suite. Une seconde série de verre a ainsi été définie dans laquelle l'oxyde de lanthane est substitué à la silice (série xLa/Si). Il apparaît sur la Figure 84 que la teneur en oxyde de lanthane a une influence non négligeable sur la vitesse initiale de dissolution. L'évolution de la vitesse initiale d'altération en fonction de la teneur en oxyde de lanthane n'est pas linéaire et est comprise entre 16 et 80 $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Pour de faibles teneurs en oxyde de lanthane (0-4% mol), la vitesse initiale diminue (de 80 vers 16 $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) avec la teneur en oxyde de lanthane. Pour des teneurs plus élevées d'oxyde de lanthane (8-12% mol), la vitesse initiale d'altération augmente (de 16 vers 72 $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) suite à l'addition supplémentaire d'oxyde de lanthane.

Par ailleurs, un comportement similaire est observé pour la série de verres 0CaxLa/Na où la substitution de l'oxyde de lanthane se fait au détriment de l'oxyde de sodium (verres étudiés dans le chapitre 2). Les résultats des vitesses de dissolution à pH7 et à 90°C pour cette série sont présentés en Figure 85.

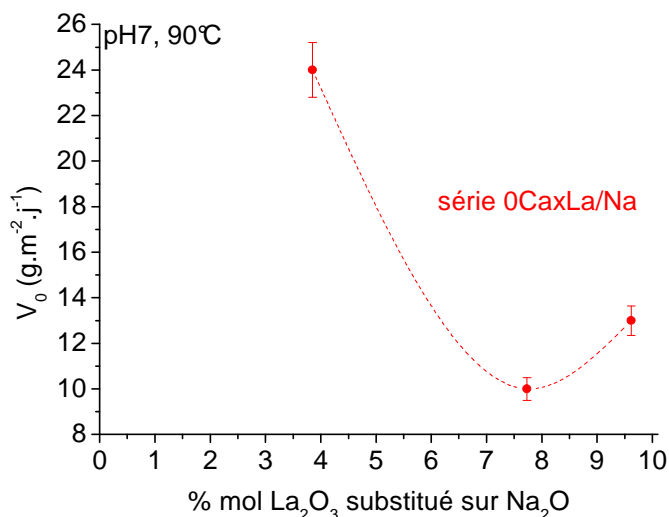


Figure 85. Vitesses initiales de dissolution à pH7 et à 90°C en fonction de la teneur en La_2O_3 pour la série de verre 0CaxLa/Na (1 La_2O_3 est substitué sur 1 Na_2O) - Les pointillés servent de guide visuel

La rupture de pente pourrait ainsi traduire l'existence de deux mécanismes d'altération en compétition : l'un prédominant pour de faibles teneurs en oxyde de lanthane et l'autre prépondérant pour des teneurs élevées en oxyde de lanthane. Cela sera discuté ultérieurement dans ce chapitre.

Différents modèles existent pour tenter d'établir des relations structure-vitesse initiale de dissolution. Nous tenterons d'en utiliser certains afin d'évaluer l'effet des ions lanthane sur les vitesses initiales de dissolution.

I.2. A QUOI PEUT ETRE RELIEE LA VITESSE INITIALE DE DISSOLUTION ?

Dans cette partie, différents modèles (structuraux ou thermodynamiques) sont proposés par la littérature pour expliquer l'évolution suivant la composition des verres de la vitesse initiale de dissolution. Plusieurs d'entre eux vont être appliqués sur les séries de verres contenant de l'oxyde de lanthane. Pour comparaison, une série sans terre rare à teneur variable en oxyde de sodium (série xNa/Si - où Na est substitué à Si) sera aussi étudiée. Cette série sera néanmoins analysée de plus près ultérieurement dans ce chapitre.

I.2.a. Corrélation avec le pourcentage de B^{IV} ?

Les différents verres étudiés possèdent des coordinences variées pour les atomes de bore. L'atome de bore tétracoordinné est connu pour être plus difficilement lixiviable que l'atome de bore tricoordinné [Bunker *et al.*, 1986]. Plus le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés est important et plus le verre serait dur à altérer, de plus, les atomes de bore tétracoordinnés sont chargés négativement et ont besoin d'une charge positive généralement issue de l'ion sodium. L'ion sodium peut alors être légèrement retenu sur ces atomes de bore tétracoordinnés ce qui pourrait ralentir la dissolution du verre.

Néanmoins, au sein des compositions étudiées, l'évolution de la proportion des atomes de bore tétracoordinnés est linéaire. La Figure 86 représente les vitesses initiales de dissolution en fonction du pourcentage d'atomes de bore tétracoordinné pour une altération à pH7 et à 90°C pour les séries de verres xLa/Si, 0CaLa/Na et xNa/Si.

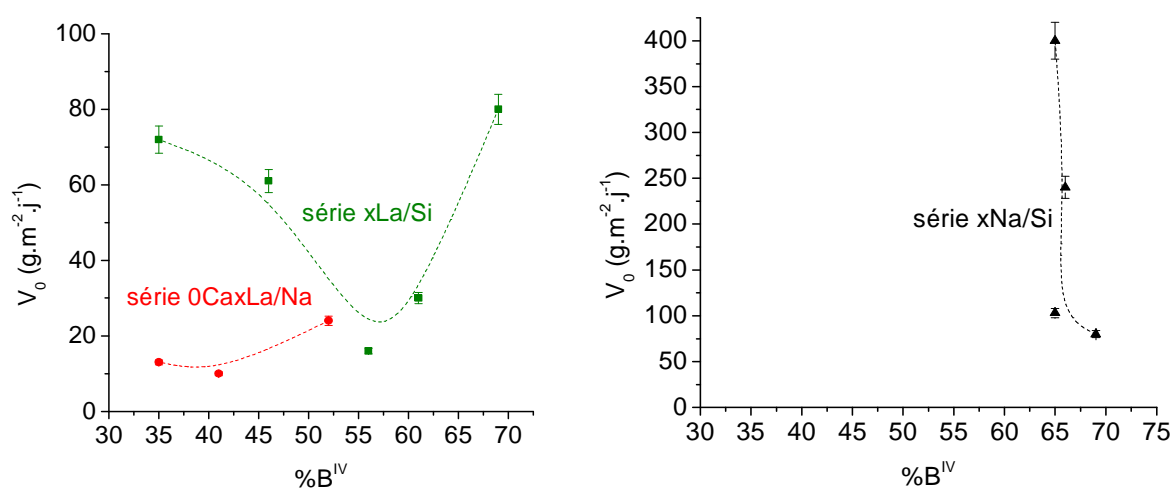


Figure 86. Vitesses initiales de dissolution (pH7 et 90°C) en fonction du pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés pour les séries de verres xLa/Si, 0CaLa/Na et xNa/Si - Les pointillés servent de guide visuel

Par ailleurs, au sein de la série xNa/Si (riche en oxyde de sodium), le pourcentage d'atomes de bore tétracoordinnés évolue peu alors que la vitesse initiale d'altération est multipliée par cinq entre le verre 0Na/Si et le verre 8Na/Si.

La coordinence des atomes de bore, à elle seule, ne peut être directement reliée à la vitesse initiale de dissolution. Aucune corrélation n'apparaît clairement sur la Figure 86.

Par ailleurs, on remarquera que pour les compositions étudiées, les paramètres $R = \% \text{mol Na}_2\text{O} / \% \text{mol B}_2\text{O}_3$ et $K = \% \text{mol SiO}_2 / \% \text{mol B}_2\text{O}_3$ calculés restent au-delà de $R=0,5$ ce qui conduit ainsi à des verres où les réseaux silicatés et boratés sont interconnectés. On peut alors exclure l'existence de démixtion qui pourrait faciliter l'altération d'une phase par exemple par rapport à l'autre. [Yun et Bray, 1978], [Xiao, 1981], [Dell *et al.*, 1983], [Bunker *et al.*, 1990].

1.2.b. Corrélation avec le NBO/T ?

Pour évaluer le degré de polymérisation, il est possible de calculer le rapport NBO/T qui est le rapport du nombre d'oxygène non-pontant par tétraèdre de silicium de formule :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2x(\% \text{mol Na}_2\text{O} + \% \text{mol CaO} + 3x\% \text{mol La}_2\text{O}_3 - \% \text{B}^{\text{IV}} \times \% \text{mol B}_2\text{O}_3)}{\% \text{mol SiO}_2}$$

Cette équation considère alors que Na^+ , Ca^{2+} et La^{3+} forment respectivement 1, 2 et 3 oxygènes non-pontants en accord avec le chapitre 3 (cependant, on sait qu'ils n'ont pas le même effet sur le réseau puisque Ca renforce le verre par rapport à Na). En outre, l'ion sodium qui compense les atomes de bore tétracoordinés est soustrait à la somme des ions modificateurs, car dans ce cas, il n'agit pas en modificateur mais en compensateur de charge.

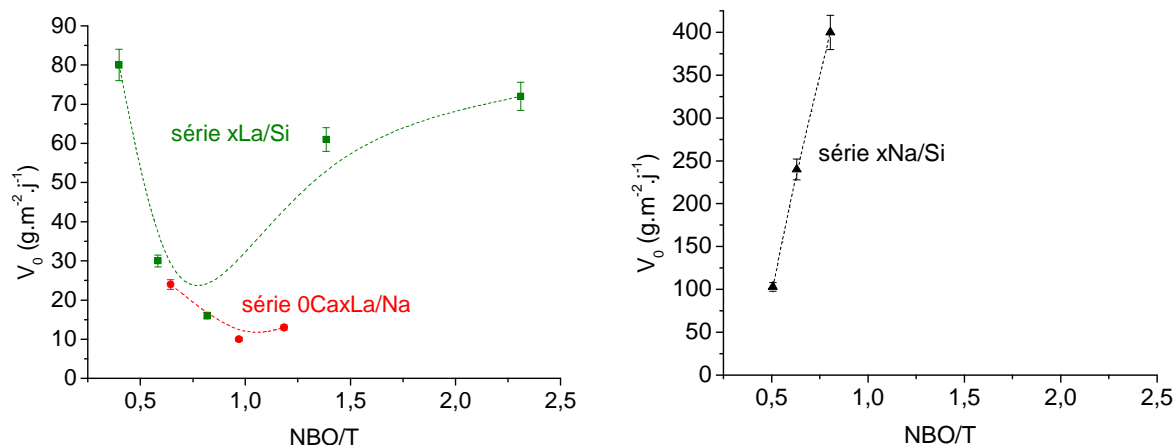


Figure 87. Vitesses initiales de dissolution (pH7 et 90°C) en fonction du nombre d'oxygènes non-pontants par tétraèdres de silicium pour les séries de verres $x\text{La/Si}$, 0CaLa/Na et $x\text{Na/Si}$ - Les pointillés servent de guide visuel

La Figure 87 présente les vitesses initiales de dissolution en fonction du nombre d'oxygènes non-pontants par tétraèdres de silicium (NBO/T). La corrélation apparaît plutôt correcte pour la série de verres riches en oxyde de sodium $x\text{Na/Si}$. Le pourcentage d'oxyde de sodium étant élevé, le seuil de percolation est probablement atteint, ce qui expliquerait cette

penne relativement élevée. Pour les deux autres séries de verres, ce paramètre n'est pas suffisant pour expliquer l'évolution des vitesses initiales de dissolution.

Les deux paramètres structuraux les plus importants (pourcentage de B^{IV} et degré de polymérisation) n'apparaissent donc pas suffisants pour complètement expliquer le comportement des verres riches en terres rares. Peut-être faut-il alors prendre en compte la nature chimique de ces éléments ajoutés.

I.2.c. Corrélation avec l'enthalpie de formation des oxydes ?

Le modèle proposé par [Feng et Barkatt, 1988] établit des corrélations entre l'enthalpie de formation du verre et la vitesse initiale de dissolution. Il se base sur des données thermodynamiques, notamment l'enthalpie de formation des oxydes.

En effet, les verres de silice pure (uniquement des entités Q⁴) possèdent une très bonne durabilité chimique qui peut être expliquée par une liaison Si-O assez forte. L'ajout d'autres oxydes induit l'apparition de liaisons X-O autres que Si-O. Ceci provoque des variations au niveau de la durabilité. Dans une première approximation, il peut être supposé que la durabilité chimique soit corrélée à la composition du verre via son enthalpie de formation.

Dans ce modèle, on considère que les liaisons X-O possèdent une même force de liaison dans le verre et dans les oxydes purs. L'enthalpie de formation du verre se calcule à partir des forces de liaisons des oxydes pondérées par les pourcentages molaires d'oxydes. Sont distingués les cations formateurs, les cations modificateurs et les intermédiaires.

Pour les cations formateurs (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂), l'enthalpie de formation des oxydes formateurs ΔH_i est égale à deux fois l'enthalpie standard de formation de l'oxyde pur ΔH_i° : $\Delta H_i = 2 \Delta H_i^\circ$. On notera que le bore n'est pas à proprement parler considéré comme un formateur dans ce cas. En effet, le bore, quoique formateur, possède un rôle neutre d'après Feng *et al.*. En effet, l'incorporation de bore conduit notamment à une baisse de la viscosité du verre, or, ce changement n'implique pas une rupture des liaisons mais un changement de coordinance du bore. De ce fait, le bore est considéré ici comme un modificateur de réseau, son enthalpie de formation sera alors calculée ainsi : $\Delta H_{B_2O_3} = \Delta H_{B_2O_3}^\circ - 2E_{form}$.

$$E_{form} \text{ correspond à l'énergie de liaison moyenne d'un formateur de réseau, } E_{form} = \frac{\% \text{mol Al}_2\text{O}_3 \times \Delta H_{Al_2O_3} + \% \text{mol SiO}_2 \times \Delta H_{SiO_2} + \% \text{mol ZrO}_2 \times \Delta H_{ZrO_2}}{8 \times \% \text{mol Al}_2\text{O}_3 + 4 \times \% \text{mol SiO}_2 + 6 \times \% \text{mol ZrO}_2}.$$

Pour les oxydes modificateurs (Na₂O, CaO, La₂O₃...), l'enthalpie de formation ΔH_i est égale à l'enthalpie standard de formation de l'oxyde pur (ΔH_i°) moins l'énergie de liaison moyenne d'un formateur de réseau, notée E_{form} , soit $\Delta H_i = \Delta H_i^\circ - E_{form}$.

Pour les cations intermédiaires, l'enthalpie de formation des oxydes correspondants est assimilée à l'enthalpie standard de formation : $\Delta H_i = \Delta H_i^\circ$.

Les enthalpies standards de formation des oxydes sont répertoriées dans le Tableau 16. Les valeurs sont issues du [Handbook].

Tableau 16. Enthalpies standards de formation ΔH_f° de certains oxydes à 298,15 K en kJ/mol
[Handbook]

Oxyde	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	La ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
ΔH_f° (kJ/mol)	-910,7	-1273,4	-414,2	-634,9	-1793,7	-1651,4

D'après [Feng et Brakatt, 1988], le logarithme de la vitesse initiale de dissolution en fonction de l'enthalpie de formation du verre donne une corrélation linéaire.

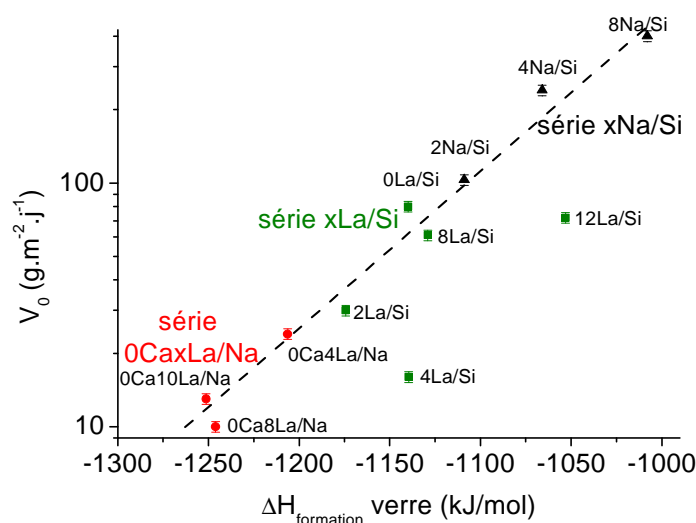


Figure 88. Vitesses initiales de dissolution (pH7, 90°C) en fonction de l'enthalpie de formation du verre ΔH_f pour les séries de verres xLa/Si, 0CaxLa/Na, xNa/Si - Les pointillés servent de guide visuel

La Figure 88 représente le logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'enthalpie de formation du verre ainsi calculée. Si la plupart des compositions semble avoir des vitesses initiales corrélées à leur enthalpie de formation, certains verres, comme 4La/Si et 12La/Si, sont exclus de cette corrélation. Il apparaît alors que l'enthalpie de formation du verre n'est pas suffisante pour expliquer l'évolution de la vitesse initiale de dissolution en fonction de la teneur en oxyde de lanthane.

1.2.d. Corrélation avec l'enthalpie d'hydratation des oxydes ?

Ce modèle prend en compte le verre comme un mélange homogène d'unités telles que SiO₂, Na₂SiO₃... [Paul, 1977], [Jantzen et Plodinec, 1984]. La réaction de ces espèces avec l'eau constitue l'enthalpie libre d'hydratation.

Tableau 17. pK des réactions décrites ci-dessous pour les oxydes constitutifs du verre (à 25°C)

Oxyde	Réactions	pK (25°C)	Références
SiO₂	$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$	2,71	[CHESS]
B₂O₃	$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2B(OH)_3$	-5,54	[CHESS]
Na₂O	$Na_2O + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + H_2O$	-67,4	[CHESS]
CaO	$CaSiO_3 + 2H^+ + H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + H_4SiO_4$	-8,98	[Perret <i>et al.</i> , 2003]
	$Ca^{2+} + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H^+$	22,5	[CHESS]
La₂O₃	$La_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2La^{3+} + 3H_2O$	-66,2	[CHESS]
	$La^{3+} + 3H_2O \rightarrow La(OH)_3 \text{ am} + 3H^+$	23,5	
H₂O	$H_2O \rightarrow OH^- + H^+$	14	[CHESS]

Les pK utilisés pour calculer les enthalpies à 25°C sont répertoriés dans le Tableau 17. Les enthalpies en sont alors déduites par combinaison des différentes réactions. Elles sont calculées à 25°C et sont rassemblées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Enthalpies d'hydratation des oxydes et réactions associées pour le calcul de l'enthalpie d'hydratation des différents verres

Oxyde	Réactions	pK (25°C)	$\Delta G = -RT/\ln(K)$ (kJ/mol)
SiO₂	$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$	2,71	15,5
B₂O₃	$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2B(OH)_3$	-5,54	-31,6
Na₂O	$Na_2O + H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^-$	-39,4	-225
CaO	$CaSiO_3 + 3H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_4SiO_4$	13,5	77,4
La₂O₃	$La_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2La(OH)_3 \text{ am}$	-19,2	-110

L'enthalpie libre d'hydratation ΔG est alors considérée comme la somme des enthalpies d'hydratation pondérées par la fraction molaire dans le verre. L'enthalpie libre la plus positive caractérise les espèces les plus durables. Même si les expériences se déroulent à 90°C, les enthalpies libres d'hydratation ont dans un premier temps été calculées à 25°C afin d'avoir une tendance générale.

La vitesse initiale de dissolution à pH7 en fonction de l'enthalpie libre d'hydratation du verre pour les séries de verres riches en oxyde de lanthane xLa/Si et 0Ca_xLa/Na ainsi que pour la série de verres xNa/Si est représentée sur la Figure 89. Dans les séries de verres étudiés, il n'apparaît pas de corrélation entre la vitesse initiale de dissolution et l'enthalpie

libre d'hydratation des verres car pour des modifications importantes de vitesse, l'enthalpie d'hydratation des verres évolue très peu (entre -233 et -231 kJ/mol à 25°C).

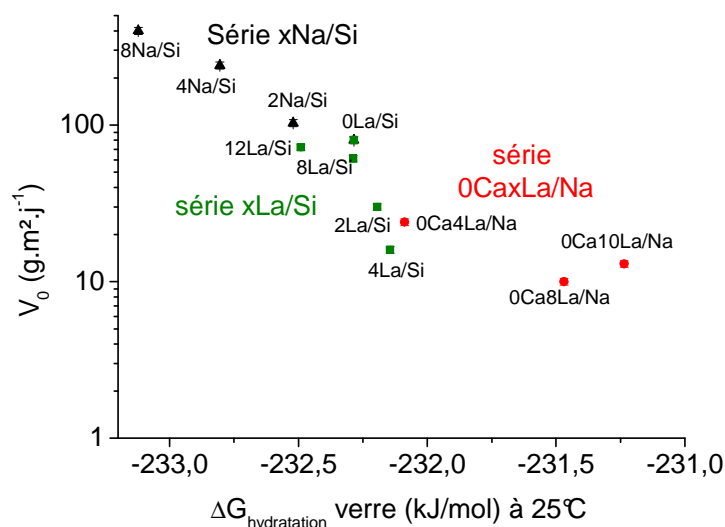


Figure 89. Vitesses initiales de dissolution (pH7, 90°C) en fonction de l'enthalpie libre d'hydratation des verres $\Delta G_{hydratation}$ (25°C) pour les séries de verres xNa/Si, xLa/Si et 0CaxLa/Na

On remarquera que la difficulté de ce modèle réside dans le choix des composés et des réactions mises en œuvre : Na_2O ou Na_2SiO_3 ... Or ce choix est primordial et engendre d'importantes variations de l'enthalpie libre d'hydratation. Néanmoins, dans notre cas, cet effet reste limité car tous les verres possèdent les mêmes éléments.

1.2.e. Conclusion sur les différents modèles

Les modèles structuraux basés sur les oxygènes non-pontants et les atomes de bore tétraédriques assurant une bonne connectivité du réseau ne rendent pas compte de la vitesse initiale de dissolution.

Les modèles thermodynamiques basés sur l'enthalpie moyenne de formation du réseau autant que sur l'énergie d'hydratation donnent une évolution globale correcte d'un verre à l'autre pour les verres à l'oxyde de sodium mais ne rendent pas compte des effets de composition et de l'évolution de la vitesse avec la teneur en oxyde de lanthane.

Les modèles de la littérature ne sont pas suffisants pour expliquer cette évolution et montrent que d'autres paramètres doivent être considérés. À l'aide des données structurales obtenues dans le chapitre 3, il devient possible d'envisager d'autres types de corrélations. Dans une première étape, nous allons comme précédemment comparer l'ion lanthane à d'autres éléments (Na^+ , Ca^{2+} ou Zr^{4+}).

I.3. COMPARAISON A D'AUTRES ELEMENTS

Afin de pouvoir comprendre l'impact des terres rares sur la vitesse initiale de dissolution qui présente une évolution non linéaire, il devient alors nécessaire de comparer le lanthane à d'autres éléments connus. Structuralement, nous avons vu au chapitre 3 que l'ion lanthane se comportait plutôt comme un cation modificateur. De ce fait, les cinétiques peuvent être comparées à celles obtenues en présence d'autres modificateurs.

I.3.a. *Comparaison au sodium*

La série de verre (xNa/Si) a alors été étudiée : celle-ci est à teneur croissante en oxyde de sodium, l'oxyde de lanthane a été remplacé par l'oxyde de sodium. Le x (du nom de la série xNa/Si) correspond au pourcentage d'oxyde de sodium rajouté aux 18% mol déjà présents dans la matrice de base, qui est équivalent au x de la série xLa/Si (mais pour l'oxyde de sodium). Pour rappel, les verres de la série xNa/Si sont de composition $(60-x)\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - (18+x)\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO}$ (avec $x = 0, 2, 4, 8$).

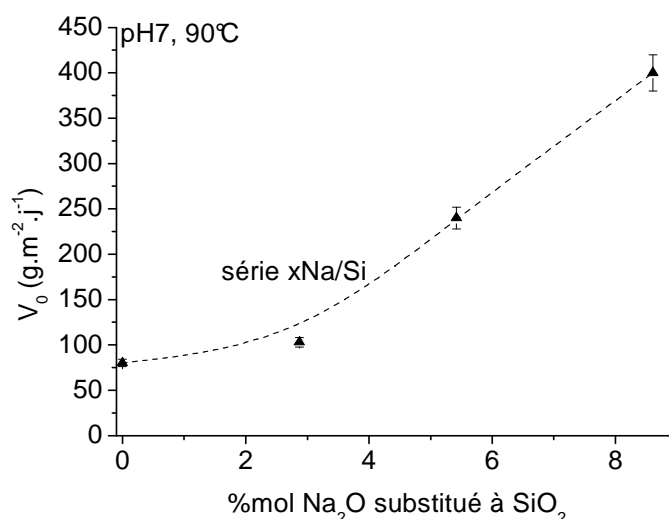


Figure 90. Vitesses initiales de dissolution à pH7 et à 90°C pour la série de verres au sodium (1Na₂O substitué sur 1SiO₂) - Les pointillés servent de guide visuel

Pour la série de verre au sodium, une nette augmentation de la vitesse initiale de dissolution est observée avec la teneur en oxyde de sodium. Pour x allant de 0 à 8, la vitesse initiale d'altération passe de 80 à 400 $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, soit un facteur cinq entre les deux teneurs extrêmes 0 et 8 (Figure 90).

L'ion lanthane ne se comporte donc pas comme l'ion sodium parce que l'ion sodium augmente la vitesse initiale de dissolution au contraire du cation lanthane.

Par ailleurs, il est connu que la vitesse initiale de dissolution est également sensible au pourcentage de silicium dans le verre [Bunker *et al.*, 1986]. Or dans le cas des séries xLa/Si et xNa/Si, ces éléments sont introduits au détriment de la silice. Par exemple, l'augmentation

importante de la vitesse initiale de dissolution de la série xNa/Si peut être due à la synergie d'une part de la création de plus de NBO/Si du fait de l'ajout d'ions sodium (dépolymérisation du réseau) et d'autre part à la diminution de la quantité de silicium dans le verre.

Pour pallier ces effets, il est proposé de comparer les pentes des vitesses en fonction du pourcentage d'élément introduit (Na ou La) plutôt que les valeurs elles-mêmes des vitesses (l'effet de la diminution du silicium au sein du verre étant la même). Lorsque les pentes positives entre les séries xLa/Si et xNa/Si sont comparées, la pente de la série xLa/Si (pente entre 4La/Si et 8La/Si = 11) est tout de même plus faible que celle de la série xNa/Si (pente entre 4Na/Si et 8Na/Si = 40). L'ajout d'oxyde de lanthane provoque donc une diminution absolue de la vitesse initiale de dissolution.

1.3.b. Comparaison au calcium

Dans le chapitre 3, l'ion lanthane avait montré un comportement proche de celui de l'ion calcium. Les résultats présentés ci-dessous pour la série au calcium sont issus de [Cailleteau, 2008]. Dans ce cas, l'ajout d'oxyde de calcium se fait non pas au détriment de la silice comme dans notre cas, mais au détriment de l'oxyde de sodium ($1\text{Na}_2\text{O} = 1\text{CaO}$)*.

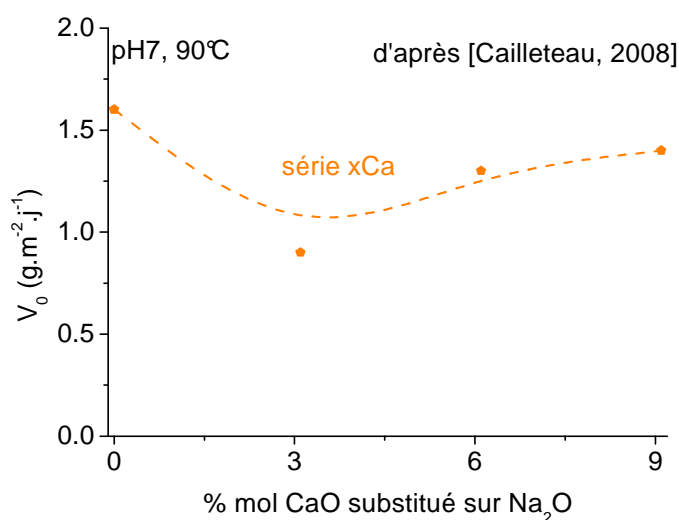


Figure 91. Vitesses initiales de dissolution à pH7 et à 90°C pour les verres au calcium (1CaO est substitué sur 1Na₂O), d'après [Cailleteau, 2008] - Les pointillés servent de guide visuel

Le degré de polymérisation théorique NBO/T évolue légèrement car l'ajout de calcium engendre le changement de coordinence d'une partie des atomes de bore IV. L'oxyde de calcium apparaît alors avoir un léger effet car les vitesses initiales de dissolution fluctuent

* De même s'il est possible de comparer l'évolution des vitesses initiales de dissolution en fonction de l'addition d'un élément, les valeurs en tant que telles ne peuvent être comparées avec celles obtenues durant ce travail car le mode opératoire n'est pas identique.

autour de $1,2 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (Figure 92). L'ion calcium aurait donc un rôle différent de l'ion lanthane.

Souvent, l'ion calcium est dit plus difficile à dissoudre du fait de sa charge $2+$ qui lui donne une connectivité un peu plus forte, si l'on extrapole cette remarque, alors l'ion lanthane, chargé $3+$, serait encore plus cohésif, ce qui pourrait expliquer en partie l'impact de l'oxyde de lanthane pour de faibles teneurs (baisse de la vitesse initiale).

I.3.c. Comparaison au zirconium

On peut alors comparer l'atome de lanthane à un élément tétravalent comme le zirconium, chargé $4+$. Les vitesses initiales d'altération diminuent clairement au fur et à mesure de l'ajout de ZrO_2 par substitution de SiO_2 comme le montre la Figure 92 [Bergeron *et al.*, 2010].

La vitesse est divisée par 8,5 lorsque l'on passe du verre avec 1%mol de zircone à celui contenant 8%mol de zircone. Ceci s'explique par la difficulté à hydrolyser la liaison Si-O-Zr [Cailleteau, 2008]. Là aussi, le zirconium montre un effet différent de celui observé pour l'ion lanthane car la vitesse initiale de dissolution est moins affectée par l'oxyde de lanthane que par la zircone (facteur de 5 entre la vitesse du verre sans terre rare et celle du verre avec 4%mol La_2O_3).

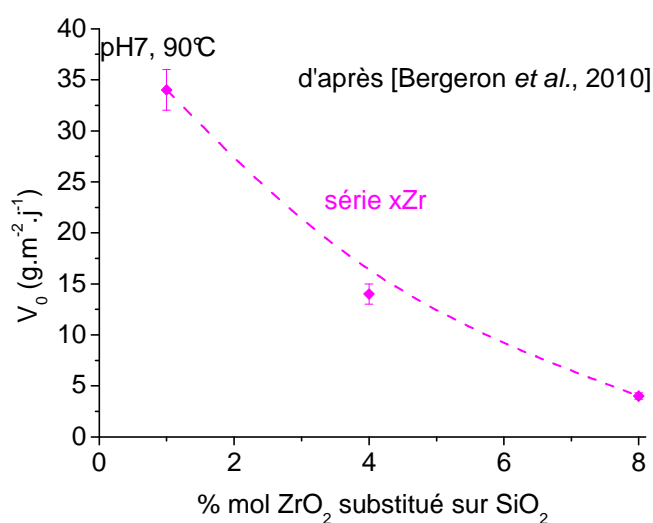


Figure 92. Vitesses initiales de dissolution à pH7 et à 90°C pour des teneurs variables en ZrO_2 (substitué sur SiO_2), d'après [Bergeron *et al.*, 2010] - Les pointillés servent de guide visuel

I.3.d. Conclusion sur les comparaisons La/ Na, Ca et Zr

L'impact des ions lanthane sur la vitesse initiale de dissolution semble assez particulier et délicat à décrire en le comparant à d'autres éléments. La diminution de la vitesse initiale de dissolution pour de faibles teneurs en ions lanthane est moins importante que dans

le cas du zirconium. De même, l'augmentation de la vitesse de dissolution est aussi plus limitée en présence de cations de lanthane que de sodium.

I.4. RÔLE DES OXYDES DE TERRES RARES SUR LA VITESSE INITIALE D'ALTÉRATION

Un tableau récapitulatif de toutes les valeurs de vitesse initiale de dissolution est présenté ci-dessous :

Tableau 19. Vitesses initiales de dissolution (90°C) à pH7 acquises en mode dynamique (test colonne)

g.m⁻².j⁻¹	V₀(pH7)	g.m².j⁻¹	V₀(pH7)
0La/Si	80±2,4	2Na/Si	103±7,9
2La/Si	30±1,7	4Na/Si	240±19
4La/Si	16±0,83	8Na/Si	400±40
8La/Si	61±1,2		
12La/Si	72±6,4	0Ca4La/Na	24±0,48
4Nd/Si	12±0,88	0Ca8La/Na	10±0,5
4Eu/Si	13±0,26	0Ca10La/Na	13±1,2

Les terres rares semblent avoir un impact sur la vitesse initiale d'altération même s'il est délicat d'établir un lien simple avec les données structurales ou thermodynamiques. En effet, si la structure apparaît avoir un impact notamment sur l'accessibilité de certaines espèces par l'eau, la chimie en solution, même dans des conditions très diluées peut intervenir : pas la même solubilité des espèces en fonction du pH par exemple, par ailleurs, les réactions peuvent également intervenir à l'échelle très locale qui ont donc des conditions particulières que l'on ne peut déterminer avec précision. Parfois on considère que la cinétique limitante est celle de l'oxyde le moins hydrolysable, dans notre cas, les oxydes de terres rares [Leturcq *et al.*, 1999].

Néanmoins, une autre hypothèse pourrait être l'existence de deux phénomènes qui deviennent plus ou moins prépondérants avec le pourcentage d'oxyde de lanthane introduit : par exemple, pour de faibles teneurs en oxyde de lanthane, les liaisons Si-O-La sont difficiles à rompre ce qui tend à ralentir la dissolution du réseau vitreux. En revanche, pour des teneurs élevées, l'excès d'oxyde de lanthane peut créer des zones de percolation via l'existence de sites mixtes regroupés. Ceci provoquerait alors une augmentation de la vitesse initiale de dissolution. Ceci reste à l'état d'hypothèse car il est difficile de distinguer des mécanismes antagonistes.

I.5. QUE DEVIENNENT LES IONS TERRES RARES ?

Les terres rares sont particulièrement insolubles. Leur hydrolyse étant difficile et leur coordinence élevée par rapport aux autres éléments constitutifs du verre, on peut alors s'interroger sur le devenir de ces terres rares. Sont-elles libérées aussi facilement que les autres ions ?

La Figure 93 compare l'aspect des verres avec ou sans terre rare altérés en mode dynamique. Les faciès de verres altérés en condition de vitesse initiale sont très différents suivant qu'ils contiennent ou non des terres rares.

Pour la série au sodium, les photographies MEB, présentées en Figure 93, montrent des grains de verre après mesure de V_0 qui sont littéralement griffés par l'eau. Une très fine couche en surface de ces grains (aspect surface de chou fleur) est présente : celle-ci est extrêmement riche en europium à tel point que ce dernier est clairement détecté par EDX (Eu_2O_3 est présent initialement à hauteur de 0,15% mol dans le verre sain – non détectable par EDX). Les grains ont tellement été altérés, que l'europium s'est énormément concentré dans cette couche. Cette observation est cohérente avec une vitesse d'altération très élevée.

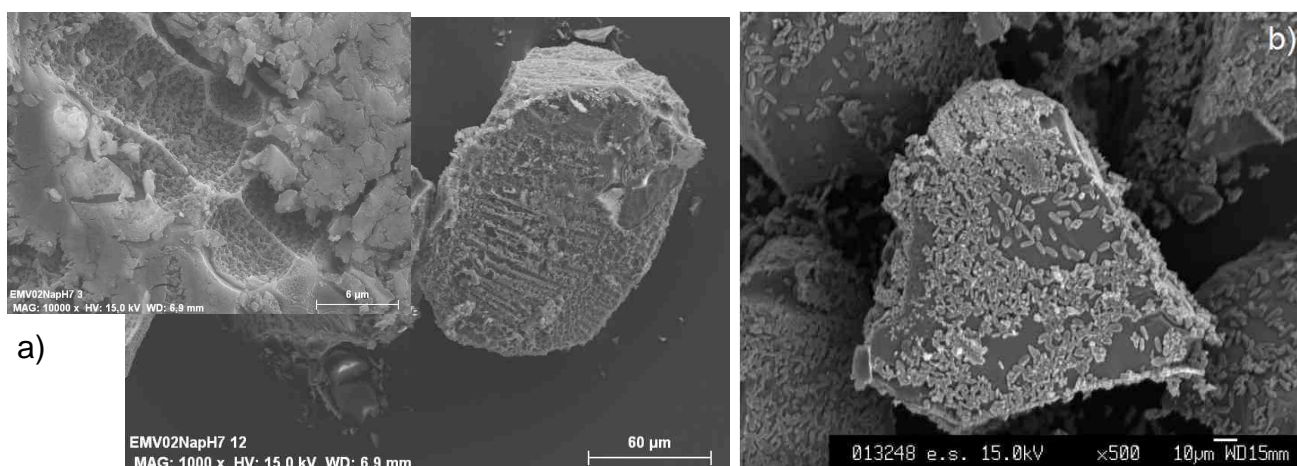


Figure 93. Clichés MEB de verres altérés en conditions de vitesse initiale de dissolution à pH7, à 90°C (a) série $x\text{Na}/\text{Si}$ (2Na/Si) et b) série $x\text{La}/\text{Si}$ (8La/Si))

Pour la série au lanthane ($x\text{La}/\text{Si}$), tous les verres présentent des globules en surface des grains de verres, ces globules sont très riches en lanthane (et ne contiennent pas de silicium - spectre EDX). Ces derniers sont présents quel que soit le pourcentage d'oxyde de lanthane introduit dans le verre et ont pu être clairement identifiés par spectroscopie Raman. Il s'agit d'hydroxycarbonate de terre rare (ou kozoïte) comme le montre la Figure 94.

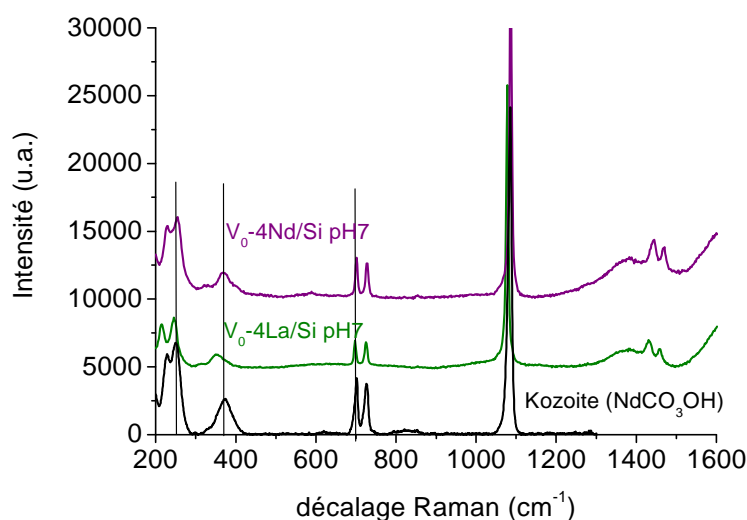


Figure 94. Spectres Raman des globules présents en surface des verres 4La/Si et 4Nd/Si altérés en mode dynamique à pH7 et à 90°C et référence (Kozoite), d'après [Rruff]

Le verre au néodyme altéré dans les mêmes conditions possède aussi des hydroxycarbonates de terres rares en surface (Figure 94 et Figure 95 a). Le léger décalage entre les spectres acquis sur les verres altérés au lanthane ou au néodyme est attribuable à la nature de la terre rare. Ce même décalage avait été observé sur les verres sains suivant la nature de la terre rare (chapitre 3). Des hydroxycarbonates de lanthane avaient aussi été identifiés lors d'altérations en milieux loin des conditions de saturation [Bois *et al.*, 2000]. La présence de ces carbonates peut être expliquée par le fait, qu'en mode dynamique, le verre est en contact avec un très grand volume d'eau. L'eau étant naturellement carbonatée, la création d'hydroxycarbonate de lanthane et de néodyme est favorisée.

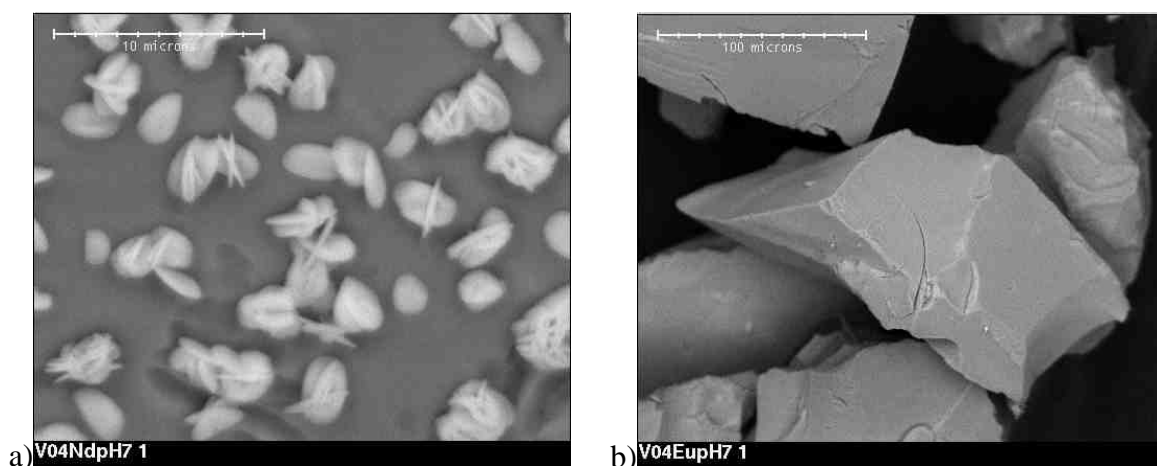


Figure 95. Clichés MEB des verres altérés en mode dynamique à pH7 et 90°C a) avec 4%mol Nd_2O_3 (zoom sur les précipités), b) avec 4%mol Eu_2O_3

Ces globules sont présents pour les verres altérés au lanthane mais aussi au néodyme (mais pas sur ceux à l'euprium - Figure 95 b) et ne retiennent aucun autre élément du verre.

Cette dissemblance entre les différentes terres rares peut en partie être expliquée par la thermodynamique.

En effet, la figure ci-dessous présente des diagrammes de spéciation des activités des ions terres rares en fonction de l'activité en CO_2 . Dans l'air, la quantité de CO_2 est inférieure à 400 ppm. Dans l'eau, ce CO_2 n'est pas entièrement dissous, il est ainsi inférieur à 400 ppm. Lors de l'altération en mode dynamique, les hydroxycarbonates de terres rares ne sont présents que pour La et Nd, ce qui suggère alors, d'après ces diagrammes, une activité de CO_2 comprise entre 10^{-5} et $10^{-6,5}$.

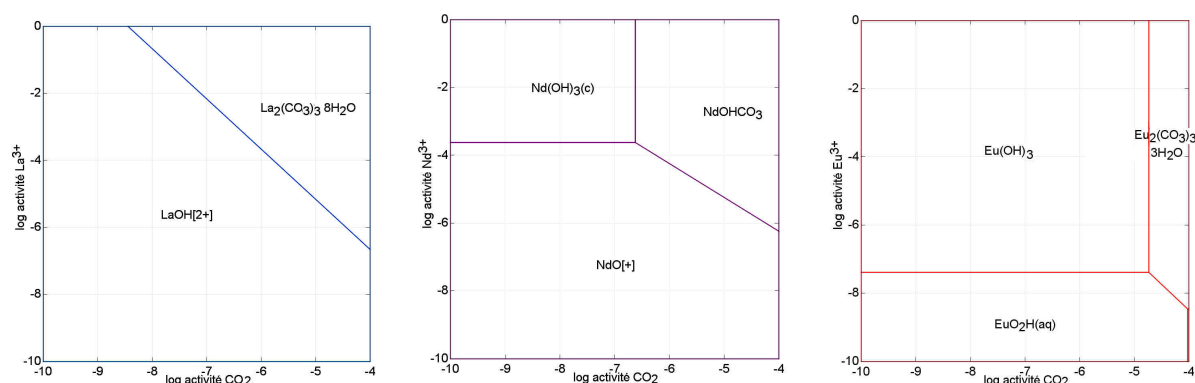


Figure 96. Activité des ions terres rares La^{3+} , Nd^{3+} et Eu^{3+} en fonction de l'activité en CO_2 à pH7 et à 90°C, d'après [CHESS]

Le relâchement très faible en solution des terres rares signifie que la précipitation est beaucoup plus favorable et doit se faire rapidement. Dans d'autres matrices, les terres rares se montraient particulièrement retenues même dans des conditions loin de la saturation [Pierce *et al.*, 2007], [Leturcq *et al.*, 1999]. Elles ne peuvent donc être utilisées pour déterminer une vitesse d'altération. La dissolution très fortement incongruente observée entre le lanthane et le silicium peut être en réalité congruente mais du fait de la faible solubilité des ions lanthane, ceux-ci se redéposent en surface du verre dès qu'ils ont été relâchés par le réseau vitreux [Bois *et al.*, 2000]. Par exemple, l'altération de basaltes dans l'océan (milieu très renouvelé, loin de la saturation) montre que les ions terres rares ont une très faible mobilité et semblent précipiter dès qu'ils sont en présence d'éléments complexants [Guy *et al.*, 1999]. Ils sont par exemple rapidement complexés par les carbonates, phosphates ou hydroxydes.

Un autre argument en faveur de cette immobilité des ions terres rares est qu'en présence de monolithes de verres contenant des terres rares de nature différentes, les couches d'altération des verres ne contiennent pas d'autres terres rares que celle issue du verre sain correspondant [Valle *et al.*, 2010].

I.6. CONCLUSION SUR L'EFFET DES OXYDES DE TERRES RARES SUR LA VITESSE INITIALE DE DISSOLUTION

Les terres rares, même en régime de vitesse initiale, présentent une dissolution non congruente par rapport aux autres éléments du verre. Celles-ci sont hydrolysées mais précipitent très rapidement sous forme d'hydroxycarbonate de terres rares si du CO_2 est présent.

Les terres rares ont un impact sur la vitesse initiale de dissolution : pour de faibles teneurs, une diminution de la vitesse initiale de dissolution est observée, puis pour de plus fortes teneurs, cette vitesse réaugmente. Cette évolution existe pour une substitution de l'oxyde de terre rare à la place de la silice mais aussi à la place de Na_2O . Le comportement des verres riches en terres rares à l'altération en mode dynamique pourrait en partie être expliqué par deux mécanismes antagonistes, plus ou moins prépondérants suivant la concentration en terre rare. Pour de faibles concentrations, la cohésion plus importante (due à la charge $3+$ de l'ion lanthane) renforcerait le réseau alors que pour des concentrations élevées, l'apparition de zones mixtes étendues pourrait être à l'origine de zones de percolation, facilitant la dissolution du réseau.

Lors d'une altération avec un fort renouvellement de solution, nous venons de voir que les terres rares précipitaient sous forme d'hydroxycarbonate. Cette précipitation apparaît comme étant induite par le protocole expérimental. En effet, l'eau utilisée est naturellement carbonatée et l'utilisation de forts débits met en contact les grains de verre avec un grand volume d'eau et donc avec une quantité importante de carbonates.

Les terres rares ont-elles aussi une incidence sur les cinétiques d'altération à plus long terme, notamment lorsque les conditions de saturation en silicium sont atteintes ? Comment est structurée cette couche d'altération et quel est le rôle des terres rares à plus long terme ? Ces questions font l'objet de la suite de ce travail.

II. ALTERATION EN MODE STATIQUE : LES IONS TERRES RARES ANALOGUES DES IONS CALCIUM OU ZIRCONIUM ?

Les verres à teneurs variables en oxyde de lanthane (substitution sur SiO_2 - série $x\text{La}/\text{Si}$) ont été altérés en mode statique ($S/V=15 \text{ cm}^{-1}$) à 90°C et à pH7. Deux verres avec 4%mol TR_2O_3 ($\text{TR} = \text{Eu}$ ou Nd à la place de La) ont été altérés dans les mêmes conditions afin d'évaluer l'impact de la nature de la terre rare.

II.1. IMPACT DES OXYDES DE TERRES RARES (NATURE ET CONCENTRATION) SUR LE POURCENTAGE D'ALTERATION ET LA VITESSE D'ALTERATION

II.1.a. Effet de la concentration en oxyde de terre rare

En mode statique, dès le premier jour, le verre ne s'altère plus en régime de vitesse initiale (la régression linéaire des pertes de masse normalisées en bore est devenue plus faible

qu'en mode dynamique). Ceci se traduit par une évolution des pertes de masse normalisées en bore en fonction du pourcentage d'oxyde de lanthane introduit différente de celle observée en mode dynamique (loin de la saturation). Les pertes de masse normalisées de bore aux premières échéances pour les verres à teneurs variables en oxyde de lanthane sont présentées sur la Figure 97.

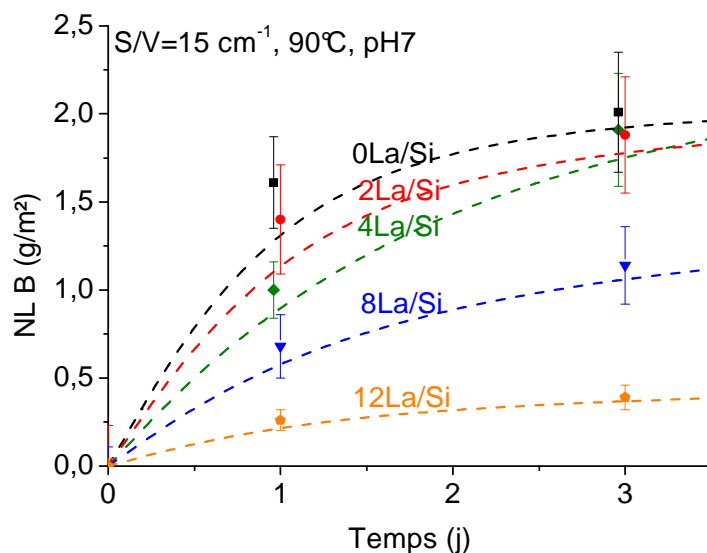


Figure 97. Pertes de masses normalisées en bore aux premières échéances à pH7 pour les verres à teneurs variables en oxyde de lanthane (série xLa/Si, 90°C, S/V=15 cm⁻¹) - Les pointillés servent de guide visuel

Aux premiers jours et à pH7, lorsque les conditions s'approchent de la concentration à saturation en silicium, les pertes de masse normalisées en bore diminuent lorsque la teneur en oxyde de lanthane augmente.

Puis à plus long terme, une nouvelle tendance se dessine, les pertes de masses normalisées en bore et en sodium ainsi que la concentration en silicium dans la solution se comportent différemment suivant la teneur en oxyde de lanthane comme le montre la Figure 98 :

- pour des teneurs faibles (0-4%mol), la concentration en silicium reste élevée (125-150 mg/l) et les pertes de masses normalisées en bore et en sodium sont élevées (entre 2 et 3,5 g/m²).
- pour des teneurs plus élevées en oxyde de lanthane (8-12%mol), la concentration en silicium diminue à 100 mg/l (8%mol La₂O₃) voire seulement à 65 mg/l (12%mol La₂O₃) et les pertes de masses normalisées en bore et en sodium sont plus faibles, en particulier pour le verre 12La/Si (entre 1 et 1,5 g/m²).

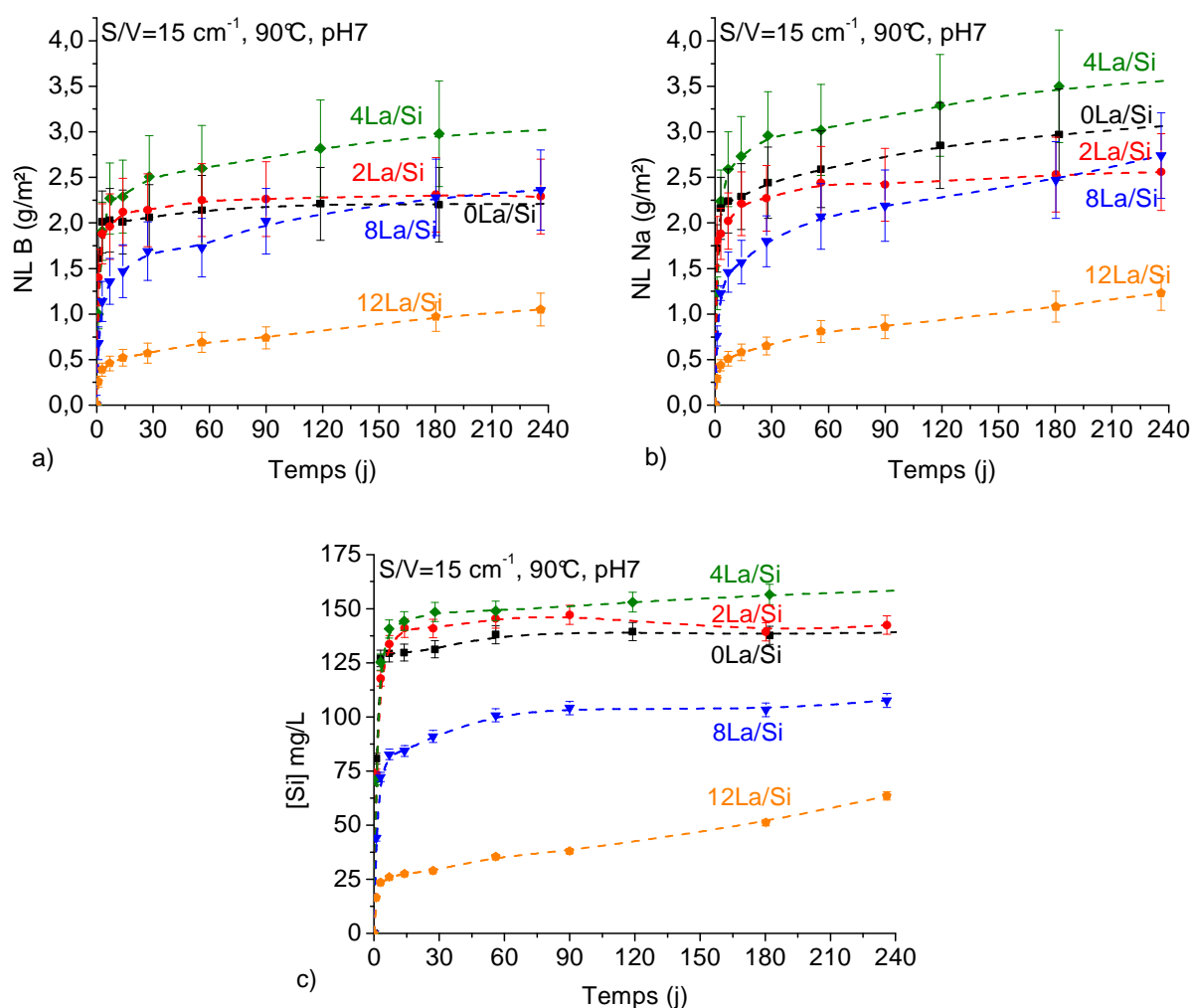


Figure 98. Pertes de masses normalisées en bore (a) et en sodium (b) et concentration en silicium (ultrafiltrées) (c) pour les verres de la série à teneur variable en oxyde de lanthane ($x\text{La/Si}$) à pH7 et à 90°C pour un $S/V=15\text{ cm}^{-1}$ - Les pointillés servent de guide visuel

Pour tous les échantillons, la chute de vitesse arrive au bout de dix jours. Le bore et le sodium sont quasiment congruents mais toujours avec un léger excès de sodium relâché par rapport au bore. En outre, de petites quantités d'oxyde de lanthane (2-4% mol La_2O_3) augmentent la quantité altérée mais quand on atteint 4% mol La_2O_3 , le pourcentage d'altération diminue. Pour les verres 8La/Si et 12La/Si, le palier, notamment en concentration en silicium, n'est pas encore vraiment atteint.

Dans le cas des expériences réalisées à pH7, le sodium apparaît donc comme un meilleur élément traceur de l'altération que le bore. Les vitesses d'altération ont été estimées pour de longues échéances avec ce traceur (régression linéaire sur 4 points, entre 56 et 240 jours). Les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 20.

Les vitesses d'altération sont du même ordre de grandeur, il y a donc peu d'effet des terres rares après la chute de vitesse : les courbes des pertes de masse normalisées en sodium sont presque toutes parallèles.

En revanche, un fort effet de la concentration en terre rare est visible au niveau de la chute de vitesse elle-même.

Tableau 20. Vitesses d'altération estimées sur les pertes de masse normalisées en sodium pour les verres à teneurs variables en oxyde de lanthane altérés à pH7, 90°C et pour un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$ (calculées entre 56 et 240 jours)

	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si
V (Na) $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	$(2,6 \pm 1,7). 10^{-3}$	$(0,8 \pm 0,7). 10^{-3}$	$(3,1 \pm 2,0). 10^{-3}$	$(3,6 \pm 1,1). 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,5). 10^{-3}$

Le comportement des verres aux temps longs est presque opposé aux tendances observées en mode dynamique. En effet, pour de faibles teneurs en oxyde de lanthane (0-4%mol), les pertes de masse normalisées en bore augmentent d'abord avec la teneur en La_2O_3 jusqu'à 4%mol puis diminuent ensuite alors que la vitesse initiale V_0 variait en sens opposé (Figure 99).

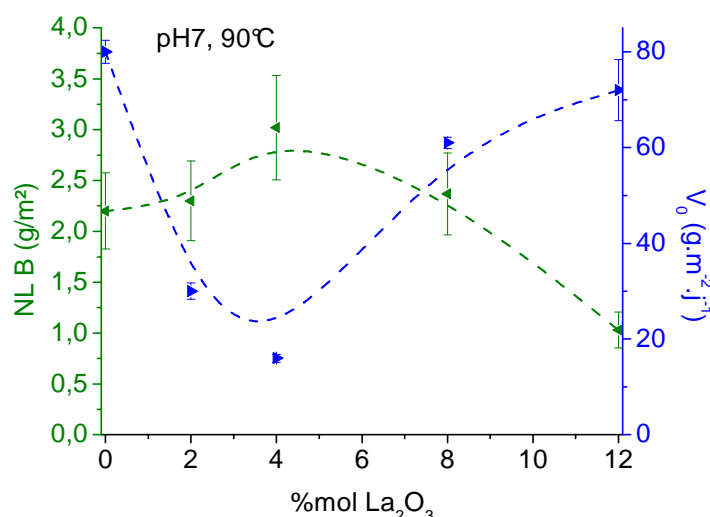


Figure 99. Evolution de la perte de masse normalisée en bore à 240 jours (en vert - pH7, 90°C et $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$) et vitesse initiale de dissolution (en bleu - pH7, 90°C) en fonction de la teneur en oxyde de lanthane - Les pointillés servent de guide visuel

En outre, les concentrations en silicium semblent différentes suivant la teneur en oxyde de lanthane du verre. La concentration en oxyde de lanthane semble ainsi ralentir l'atteinte de la concentration à saturation en silicium. A pH7, pour les verres allant de 0 à 4%mol La_2O_3 , le système est en équilibre avec la silice amorphe alors que pour les verres 8La/Si et 12La/Si, la saturation en silicium n'est pas encore atteinte. La chute de vitesse se produit rapidement pour de faibles teneurs en oxyde de lanthane.

-Comparaison du lanthane au calcium

Au cours du chapitre 3, nous avons vu que le rôle structural de l'ion lanthane se rapprochait de celui de l'ion calcium. Cette analogie est-elle toujours valable lors d'altération en mode statique où la chimie en solution a alors un rôle prépondérant ? Pour répondre à ceci, la Figure 100 compare la série de verres au lanthane à celle à teneur variable en calcium issue de [Cailleteau, 2008] dans laquelle l'oxyde de calcium est substitué à la place de l'oxyde de sodium.

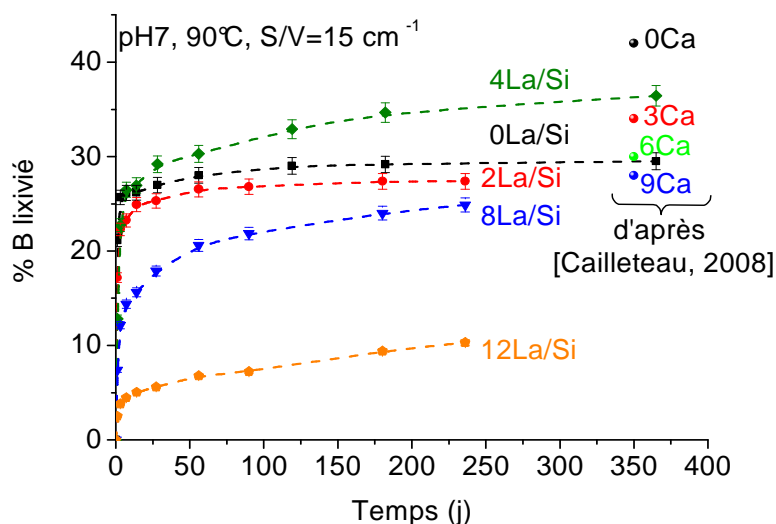


Figure 100. Pourcentages de bore lixivié au cours du temps lors d'une altération à pH7, à 90°C avec un S/V=15 cm⁻¹ pour les séries de verres au lanthane (xLa/Si - courbes) et au calcium (xCa - points en fin d'altération, d'après [Cailleteau, 2008]) - Les pointillés servent de guide visuel

Plus les verres sont chargés en oxyde de calcium ou lanthane et moins le pourcentage de bore lixivié est élevé (exception faite du verre 4La/Si). Néanmoins, dans le cas des verres de la série au calcium, la saturation est atteinte quasiment dès les premiers jours d'altération, ce qui n'est pas observé pour les verres au lanthane. En effet, pour ces derniers, le pourcentage de bore lixivié continue d'évoluer significativement notamment pour les verres 4La/Si, 8La/Si et 12La/Si. L'oxyde de lanthane ralentit donc fortement l'atteinte de l'état stationnaire en solution. Ce phénomène a, en revanche, été observé par exemple sur des verres riches en éléments insolubles comme le zirconium [Cailleteau, 2008].

-Comparaison du lanthane au zirconium

Les terres rares sont connues pour être particulièrement insolubles dans l'eau [Handbook]. Le comportement des verres étudiés ici peut alors être comparé à celui de verres à teneurs variables en zirconium, un autre élément insoluble. La Figure 101 permet de comparer dans les mêmes conditions d'altération (pH7, 90°C et S/V=15 cm⁻¹) deux séries de verres : xLa/Si et xZr où xLa₂O₃ et xZrO₂, respectivement, sont substitués à la place de SiO₂.

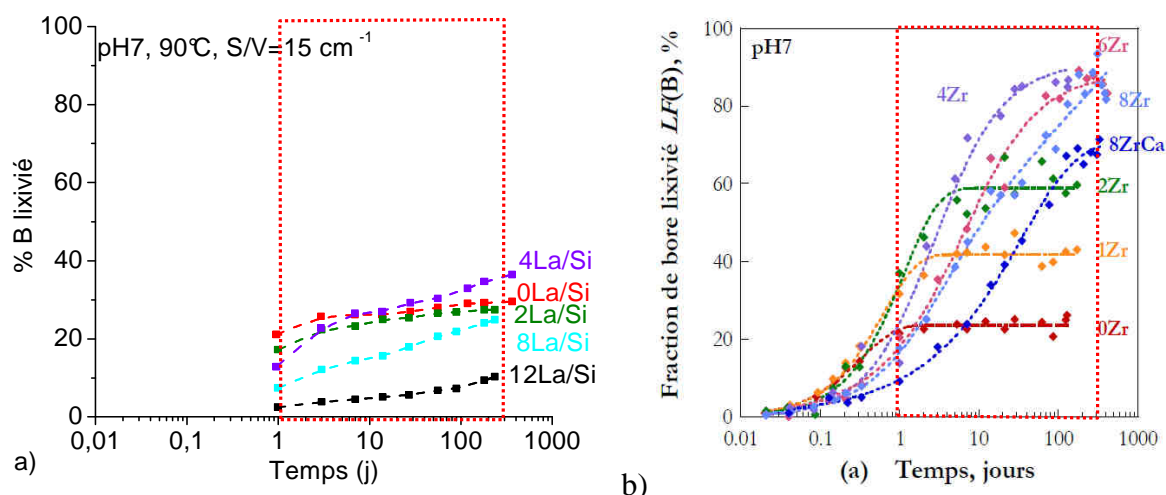


Figure 101. Pourcentage de bore lixivié au cours du temps pour une altération à pH7, à 90°C, avec un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$ pour les séries de verres a) à teneurs variables en oxyde de lanthane ($x\text{La/Si}$) b) à teneurs variables en zirconium ($x\text{Zr}$) d'après [Caillateau, 2008] (Le rectangle rouge caractérise les mêmes échéances sur les deux graphiques) - Les pointillés servent de guide visuel

A l'instar de la série de verres au zirconium, le pourcentage de bore lixivié des verres peu chargés en oxyde de lanthane (0La/Si - 2La/Si) atteint rapidement un plateau aux environs de 30%. En revanche, les verres plus chargés en oxyde de lanthane (8La/Si - 12La/Si), comme pour ceux au zirconium, continuent de s'altérer aux temps longs. Néanmoins, on remarquera que pour de mêmes échéances, les verres au zirconium sont quasiment altérés à cœur alors que ceux au lanthane ne dépassent pas les 40% de bore lixivié. Il apparaît ainsi que les terres rares participent au caractère plus ou moins passivant de la pellicule altérée d'une façon un peu différente de celle du zirconium. Même si l'ion lanthane est plutôt insoluble, son comportement diffère un peu de celui du zirconium, mais qu'en est-il des autres ions terres rares ?

II.1.b. Effet de la nature de la terre rare

Afin d'évaluer un éventuel impact de la nature de la terre rare, trois terres rares distinctes ont été étudiées via un verre chargé à 4% mol TR_2O_3 avec $\text{TR} = \text{Nd}, \text{Eu}$ ou La .

Les pertes de masse normalisées en bore et les concentrations en silicium au cours du temps pour ces trois verres lors d'une altération à pH7, à 90°C avec un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$ sont présentées sur la Figure 102.

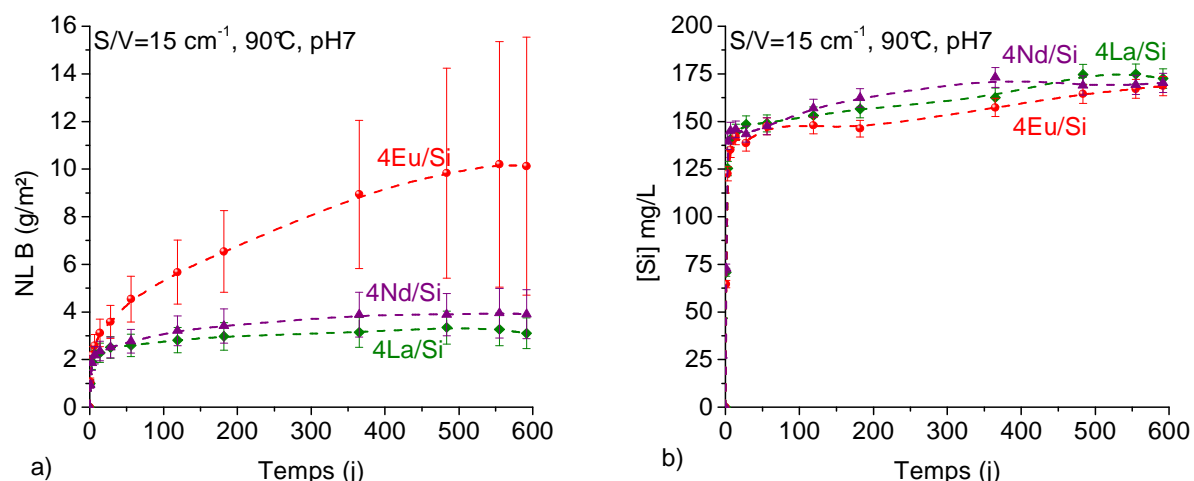


Figure 102. Pertes de masse normalisées de bore (a) et concentration en silicium (b) au cours du temps pour une altération à pH7, à 90°C avec un $S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$ pour des verres possédant 4%mol d'oxyde de terres rares (europium, néodyme ou lanthane) - Les pointillés servent de guide visuel

Alors que pour les trois terres rares, la concentration en silicium à saturation apparaît être similaire (autour de 170 mg/L), les pertes de masse normalisées en bore sont clairement plus élevées pour le verre à l'euprimum que pour le verre au néodyme ou au lanthane.

Le verre à l'euprimum s'altère ainsi plus par rapport aux deux autres verres, cet effet peut en partie être expliqué par une enthalpie d'hydratation plus élevée pour l'euprimum : cette terre rare est donc moins soluble que le lanthane ou le néodyme comme le montre la Figure 103. Ces diagrammes de spéciation tiennent compte d'une teneur de 400 ppm de CO_2 dissous en solution, cette valeur de 400 ppm correspond environ à la teneur en CO_2 de l'air ambiant.

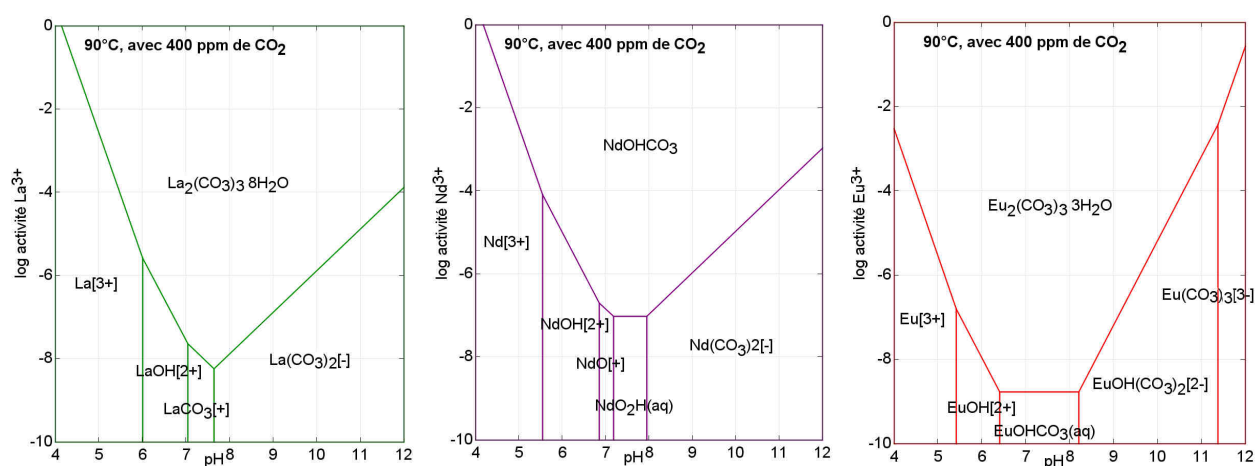


Figure 103. Activité des ions terres rares La^{3+} , Nd^{3+} et Eu^{3+} en fonction du pH et à 90°C pour une teneur en CO_2 dissous fixée à 400 ppm, d'après [CHESS]

Pour poursuivre l'analogie précédente, l'ion europium est plus proche du zirconium (très insoluble) que l'ion lanthane. Alors que la concentration en silicium est arrivée à saturation, la couche altérée tarde à condenser en une couche passivante et le verre continue de se dissoudre. L'ion europium serait ainsi encore moins mobile que l'ion lanthane ou l'ion néodyme ce qui conduirait à un degré d'altération plus élevé. En effet, la restructuration de la pellicule d'altération par recondensation du silicium est alors moins aisée. Ceci sera rediscuté un peu plus loin.

II.1.c. Effet du pH

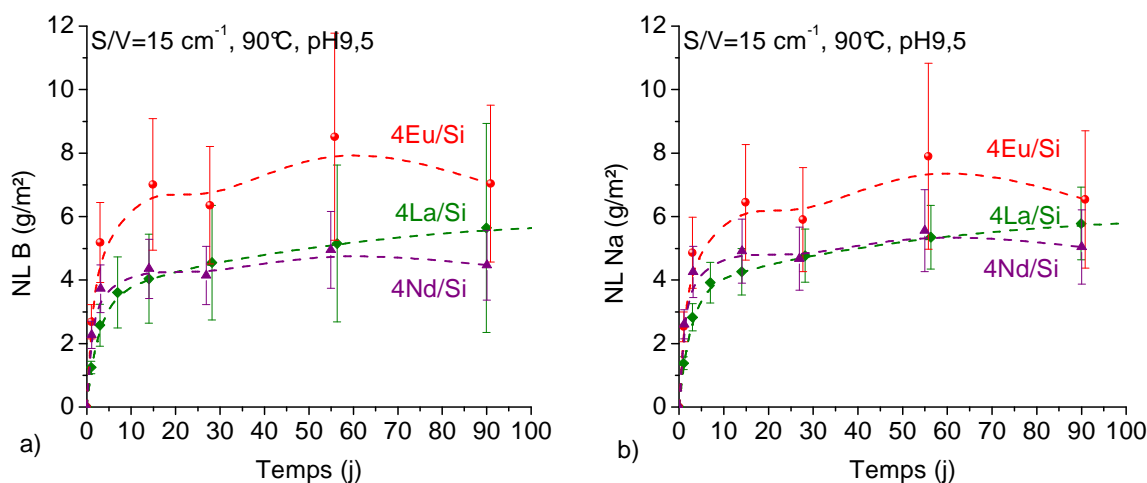
Les altérations ont été réalisées à pH7 mais aussi à pH9,5 (mais cette fois, non tamponné, le pH étant ajusté au départ à l'aide d'un ajout de KOH puis par la suite « naturellement » du fait du relâchement du bore qui tamponne vers un pH de 9,5).

Les pertes de masse normalisées en bore et en sodium ainsi que la concentration en silicium deviennent plus élevées à pH9,5 qu'à pH7. En effet, il est attendu que la silice soit plus soluble à pH9,5 qu'à pH7 [Iler, 1985]. Le fait que les conditions de saturation en silicium soient plus élevées en concentration explique en partie le fait que les pertes de masse normalisées le soient aussi.

Les mêmes tendances qu'à pH7 pour les deux séries de verres (concentration en oxyde de lanthane ou nature de la terre rare) sont observées à pH9,5. Elles ne seront donc pas rediscutées. On remarquera néanmoins une meilleure congruence pour le bore et le sodium à pH9,5 qu'à pH7.

-Effet de la nature de l'oxyde de terre rare

Les pertes de masse normalisées en bore et en sodium ainsi que la concentration en silicium pour la série de verres avec des terres rares de nature différente (4TR/Si) lors d'une altération à pH9,5 et 90°C avec un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$ sont répertoriées dans la Figure 104.



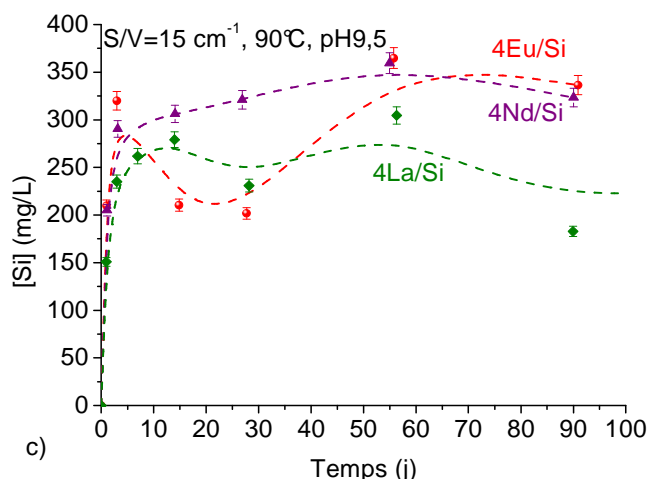
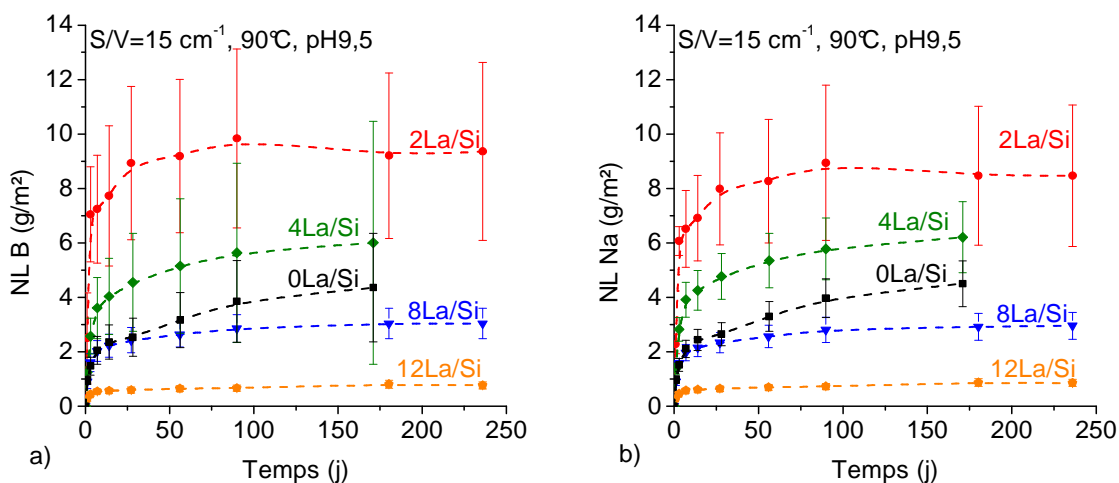


Figure 104. Pertes de masses normalisées en bore (a) et en sodium (b), concentration en silicium (c) au cours du temps pour une altération à pH9,5, à 90°C avec un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$ pour la série de verres avec différents oxydes de terres rares (4%mol TR_2O_3 avec $\text{TR} = \text{La}$, Eu et Nd) - Les pointillés servent de guide visuel

Quelque soit la nature de la terre rare, les concentrations à saturation en silicium sont identiques (environ 350 mg/L). Les pertes de masse normalisées en bore et en sodium sont plus élevées pour le verre à l'euprimum que pour les verres au néodyme ou au lanthane. Les altérations à pH9,5 confirment donc les tendances observées à pH7.

-Effet de la concentration en oxyde de lanthane

Les pertes de masse normalisées en bore et en sodium ainsi que la concentration en silicium pour la série de verres riche en oxyde de lanthane (xLa/Si) lors d'une altération à pH9,5 et 90°C avec un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$ sont répertoriées dans la Figure 105.



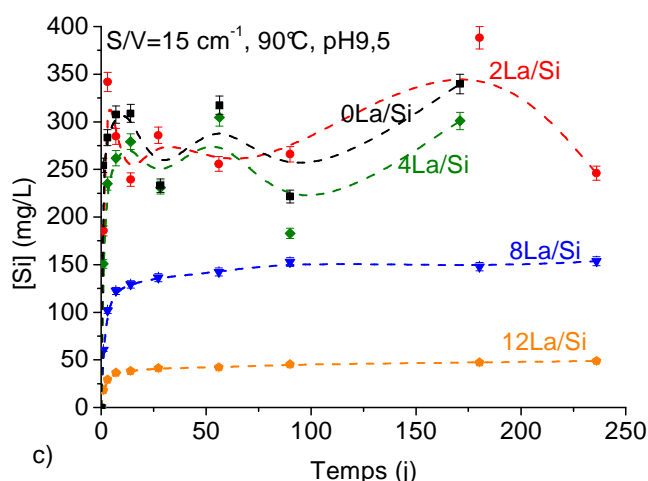


Figure 105. Pertes de masses normalisées en bore (a) et en sodium (b), concentration en silicium (c) au cours du temps pour une altération à pH9,5, à 90°C avec un $S/V=15\text{ cm}^{-1}$ pour la série de verres riches en oxyde de lanthane ($x\text{La/Si}$) - Les pointillés servent de guide visuel

A l'instar des altérations réalisées à pH7, celles menées à pH9,5 confirment un degré d'altération plus élevé pour des faibles teneurs en oxyde de lanthane. Là aussi, la concentration à saturation en silicium est identique pour les verres peu chargés en oxyde de lanthane (0La/Si, 2La/Si et 4La/Si) mais pour les verres 8La/Si et 12La/Si, ce palier n'est pas encore totalement atteint.

Par ailleurs, le pH a un léger impact sur les vitesses d'altération. En effet, à pH9,5, les vitesses d'altération sont légèrement plus élevées par rapport à celles estimées à pH7 sauf pour les verres fortement chargés en oxyde de lanthane (verre 8-12La/Si). Ces vitesses plus élevées à pH9,5 peuvent être associées au fait que les conditions basiques favorisent l'hydrolyse du réseau silicaté. En outre, alors qu'à pH7, le sodium semble être libéré plus rapidement que le bore, à pH9,5, bore et sodium sont relâchés à la même vitesse, il y a alors congruence entre ces deux éléments.

Tableau 21. Vitesses d'altération estimées sur les pertes de masses normalisées de bore et de sodium pour les verres à teneurs variables en oxyde de lanthane altérés à pH9,5, 90°C et pour un $S/V=15\text{ cm}^{-1}$ (N.D. : non déterminée)

pH9,5	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si
$V(\text{B})\text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	$(9,6 \pm 41) \cdot 10^{-3}$	N.D.	$(7,0 \pm 28) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 2,8) \cdot 10^{-3}$	$(0,8 \pm 11) \cdot 10^{-3}$
$V(\text{Na})\text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	$(9,7 \pm 38) \cdot 10^{-3}$	N.D.	$(7,1 \pm 21) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 2,8) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 10) \cdot 10^{-3}$
$\bar{V}\text{ (g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$	$(9,6 \pm 39) \cdot 10^{-3}$	N.D.	$(7,0 \pm 26) \cdot 10^{-3}$	$(2,0 \pm 2,8) \cdot 10^{-3}$	$(0,9 \pm 10) \cdot 10^{-3}$

D'autres expériences lancées à plus fort progrès de réaction (avec un $S/V=1000\text{ cm}^{-1}$) ont aussi été réalisées et confirment les comportements observés que ce soit en fonction de la nature de la terre rare ou de sa concentration. Ces résultats sont présentés en Annexe 5.

Nous venons de voir que la concentration en oxydes de terres rares a un impact important sur les cinétiques d'altération, mais au cours de l'altération quel est le comportement des ions terres rares: dans la solution, dans la pellicule d'altération? Sont-elles homogènement réparties ?

II.2. QUE DEVIENNENT LES TERRES RARES AU COURS DE L'ALTÉRATION ?

Précédemment, nous avons affirmé que les terres rares sont plutôt insolubles. La Figure 106 montre les concentrations en terres rares au cours du temps lors d'une altération à pH7 et à 90°C pour les séries de verres croissantes en oxyde de lanthane ou pour différents oxydes de terres rares.

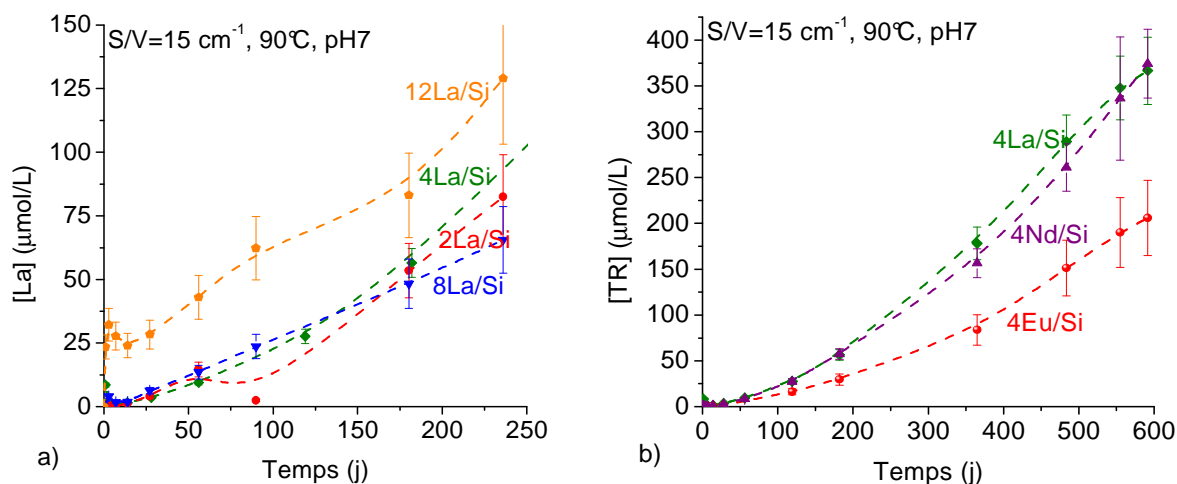


Figure 106. Concentration en ions terres rares à pH7 et à 90°C au cours du temps pour les séries de verres a) à teneurs variables en oxyde de lanthane, b) avec différents ions terres rares - Les pointillés servent de guide visuel

Les verres semblent relâcher des concentrations d'ions lanthane relativement proches, quelle que soit la teneur en oxyde de lanthane au sein du verre. Les verres avec différentes terres rares ont des relâchements de lanthanides en accord avec la thermodynamique : l'ion europium est moins relâché en solution car moins hydrolysable que l'ion lanthane ou l'ion néodyme.

On remarquera qu'à pH9,5, les concentrations en ions terres rares mesurées sont en deçà des limites de détection de l'appareil. [Rai *et al.*, 1992] ont également montré que les concentrations en Nd étaient contrôlées par un équilibre avec $\text{Nd}(\text{OH})_3$ et $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ qui explique ainsi les faibles solubilités des terres rares, notamment pour un pH de 9,5.

Par ailleurs, le fait que les concentrations en terres rares ne soient pas constantes à pH7 (on ne distingue pas la chute de vitesse) et augmentent régulièrement au cours du temps peut être expliqué par l'utilisation du tampon Tris-hydroxyméthylaminométhane- HNO_3 . En effet, au cours de l'altération, ce tampon se décompose et engendre la création d'ions formiates HCOO^- : dans la solution altérante (avant lancement de l'expérience), la teneur en ions formiates est de 5,3 mg/L. A titre d'exemple, cette concentration monte à 416 mg/L à 592 jours à 90°C pour le verre 4La/Si. Ces ions formiates peuvent alors complexer les ions terres rares et favoriser leur complexation en solution. Des formiates de terres rares ont par la suite été clairement identifiés par spectroscopie Raman comme le montre la Figure 107.

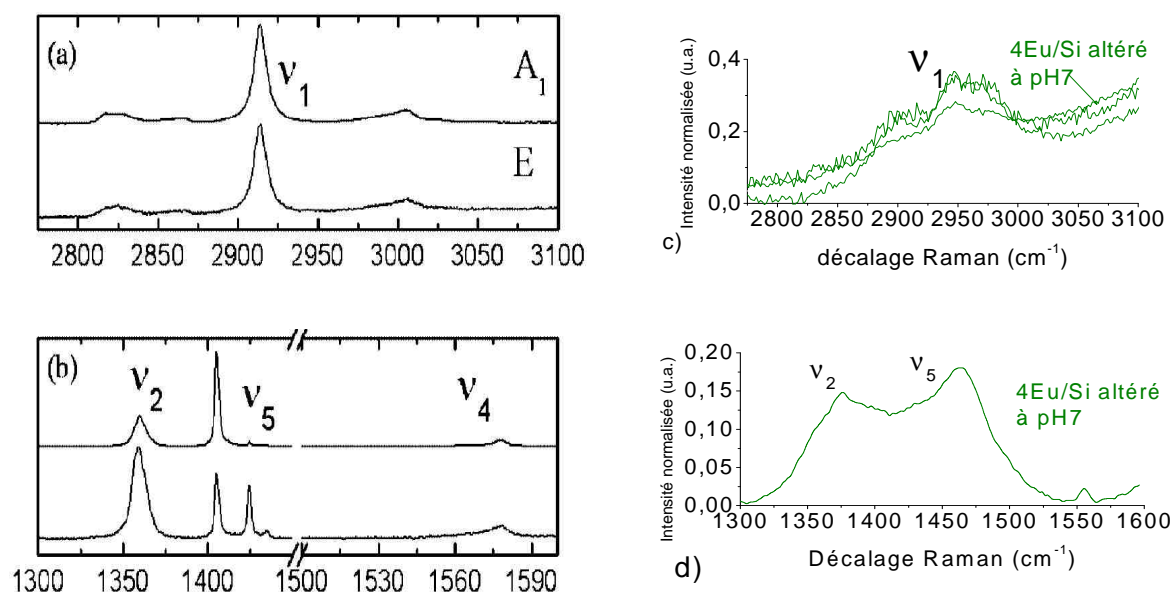


Figure 107. Spectres Raman a-b) des formiates de La ($\text{La}(\text{HCOO})_3$) d'après [Silva et al., 2009] et c-d) du verre altéré 4Eu/Si à pH7

Afin de déterminer si cette complexation des terres rares est négligeable, les facteurs de rétention des éléments peuvent alors être calculés. Le facteur de rétention est obtenu par la formule suivante : $FR = 1 - \left(\frac{NL_i}{NL_{\text{traceur}}} \right)$ (avec le traceur : bore ou sodium). Plus sa valeur est élevée, plus l'élément est retenu au sein de la pellicule d'altération.

Les tableaux suivants récapitulent les facteurs de rétention des couches d'altérations à pH7 et à pH9,5 pour les séries de verres à teneurs variables en oxyde de lanthane et avec différentes terres rares (Eu, La et Nd).

Tableau 22. Facteurs de rétention calculés à partir de l'analyse de solution issue de l'altération à pH7, à 90°C avec un S/V=15 cm⁻¹ (à 236 jours pour la série croissante au lanthane et à 592 jours pour les verres avec différentes terres rares) – traceur Na

pH7	A 236 jours					A 592 jours		
	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si	4La/Si	4Eu/Si	4Nd/Si
Si	0,86	0,82	0,84	0,84	0,75	0,84	0,90	0,89
B	0,27	0,10	0,15	0,14	0,14	0,17	0,09	0,25
Ca	0,51	0,19	0,11	0,16	0,31	0,15	0,28	0,37
La	-	0,95	0,98	0,99	0,97	0,92	-	-
Eu	0,96	0,98	0,99	0,99	0,98	0,96	0,97	0,96
Nd	-	-	-	-	-	-	-	0,95

Tableau 23. Facteurs de rétention calculés à partir de l'analyse de solution issue de l'altération à pH9,5, à 90°C avec un S/V=15 cm⁻¹ (à 171-180 jours pour la série croissante au lanthane et à 90 jours pour les verres avec différentes terres rares) – traceur Na

pH9,5	A 171-180 jours					A 90 jours		
	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si	4La/Si	4Eu/Si	4Nd/Si
Si	0,73	0,77	0,78	0,78	0,75	0,86	0,75	0,75
B	0,03	0,00	0,03	0,00	0,06	0,02	0,00	0,11
Ca	0,95	0,98	0,98	0,96	0,91	0,99	0,98	0,99
La	-	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	-	-
Eu	1,00	0,99	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00
Nd	-	-	-	-	-	-	-	0,99

Les terres rares possèdent des facteurs de rétention très élevés (0,98-1) qui indiquent leur rétention au sein de la couche d'altération en accord avec la littérature [Ménard *et al.*, 1998], [Leturcq *et al.*, 1999]. Les facteurs de rétention des terres rares élevés indiquent alors que la création de formiates de terres rares reste néanmoins négligeable.

Plusieurs mécanismes de rétention des terres rares au sein de la pellicule d'altération sont ainsi proposés : la co-précipitation avec le silicium, la chimisorption, la précipitation de phases oxy-hydroxyde ou encore la complexation [Ménard *et al.*, 1998], [Gauthier *et al.*, 2000]. La Figure 108 schématise ces principaux mécanismes.

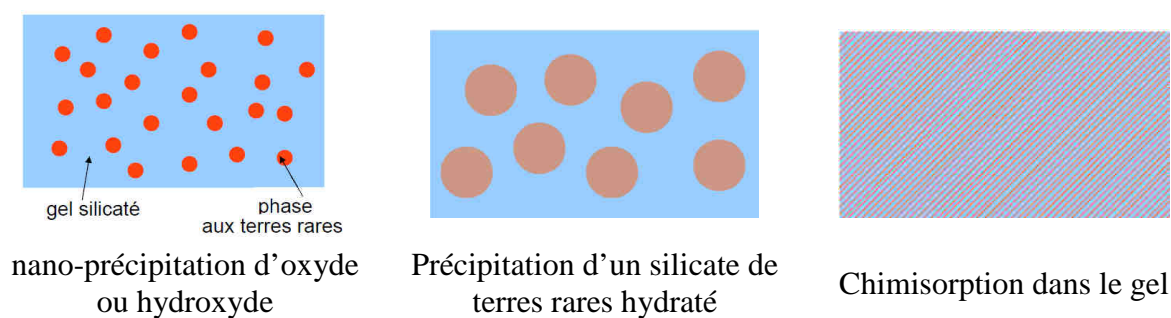


Figure 108. Schéma de principe de la nano-précipitation, la précipitation et de la chimisorption

En outre, à pH9,5, l'ion calcium est lui aussi intégralement retenu (alors qu'il l'est faiblement à pH7). De plus, le bore est beaucoup moins retenu à pH9,5 qu'à pH7, où précédemment nous avons constaté qu'il n'était pas un bon traceur de l'altération dans ces conditions.

En outre, contrairement au zirconium, aucune corrélation ne peut être établie entre la rétention des ions calcium et terres rares (pas de rapport Ca/TR constant par exemple), ceci indique que les cations terres rares n'ont pas la nécessité d'avoir à proximité des ions calcium.

-Rétention du lanthane : sous quelle forme ?

Un autre argument en faveur de l'hydrolyse puis de la rétention des terres rares au sein de la pellicule d'altération est l'existence du signal Si-O-La en RMN de ^{17}O après altération d'un verre dans de l'eau enrichie en ^{17}O . La Figure 109 compare les spectres de RMN MAS de ^{17}O d'un verre sain enrichi en ^{17}O (4La/Si en pointillés noirs) avec le verre 4La/Si altéré dans de l'eau enrichie et à pH7 ou à pH9,5.

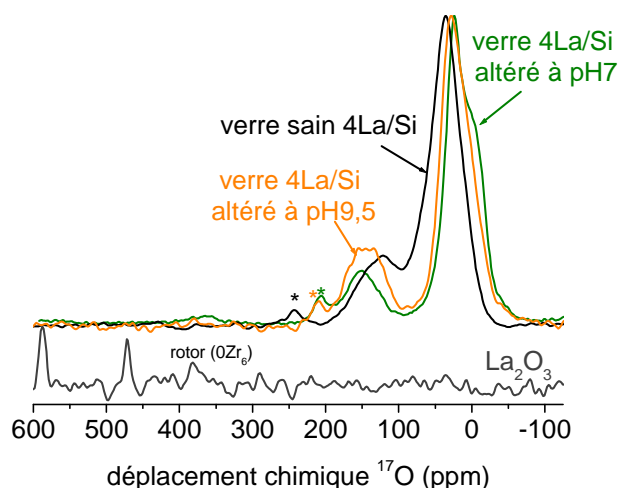
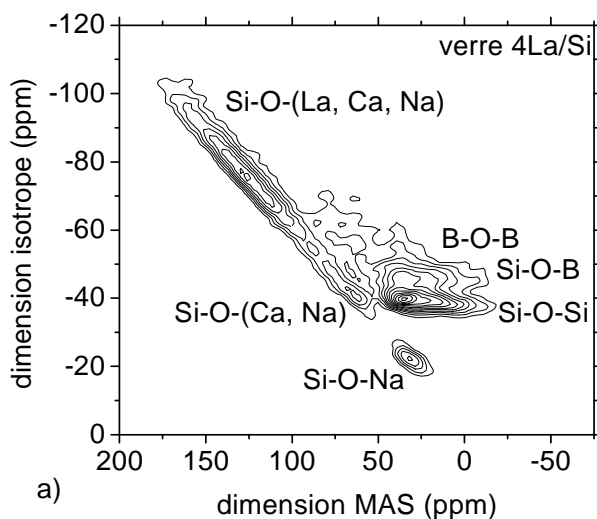


Figure 109. Spectres de RMN MAS de ^{17}O pour les verres altérés 4La/Si (90°C , $S/V=200\text{ cm}^{-1}$) à pH7 et 9,5 dans de l'eau enrichie en ^{17}O - Pour comparaison, le verre sain 4La/Si enrichi en ^{17}O est aussi représenté ainsi qu'une référence de La_2O_3

L'existence de la bande associée à Si-O-La dans les verres altérés montre que le lanthane a réagi avec l'eau enrichie, il s'est donc au moins partiellement hydrolysé.

Les verres altérés ont aussi été caractérisés par la RMN MQ MAS de ^{17}O . Les spectres sont présentés en Figure 110. Les spectres sont clairement modifiés du fait de l'altération du verre. Les contributions prenant en compte les cations Na et Ca ont disparu, tout comme celles caractéristiques du bore.

L'absence de la contribution Si-O-Ca peut paraître surprenante, surtout à pH9,5, car les analyses de solution montrent la rétention des atomes de calcium. On peut imaginer que le calcium à pH9,5 soit sous forme de carbonate de calcium CaCO_3 . Dans cette hypothèse, le signal de RMN MAS de ^{17}O de CaCO_3 apparaîtrait vers 110 ppm à 11,7 T [Smith *et al.*, 1995], ce qui n'est pas observé sur la Figure 109. A la vue du chapitre 3, le cation calcium peut aussi contribuer à la formation de sites mixtes Si-O-(La, Ca). Ceci explique alors la disparition du signal Si-O-(Ca, Na). De plus, la plus forte rétention des ions calcium à pH9,5 semble se traduire par un signal plus intense sur le spectre de RMN MQMAS de ^{17}O du verre 4La/Si altéré à pH9,5 (Figure 110 c). La contribution associée aux ions lanthane est toujours visible même si son signal est moins étendu que dans le verre sain. Il apparaît alors que l'ion lanthane reste au voisinage du réseau silicaté comme dans le verre sain. Les processus d'altération mis en œuvre sont alors clairement différents de ceux issus d'une altération en mode dynamique puisque nous avons précédemment vu la formation d'hydroxycarbonate de lanthane en mode dynamique, ce qui semble exclu ici en mode statique (où les grains de verre sont en contact avec un volume plus réduit de solution et donc moins de carbonates).



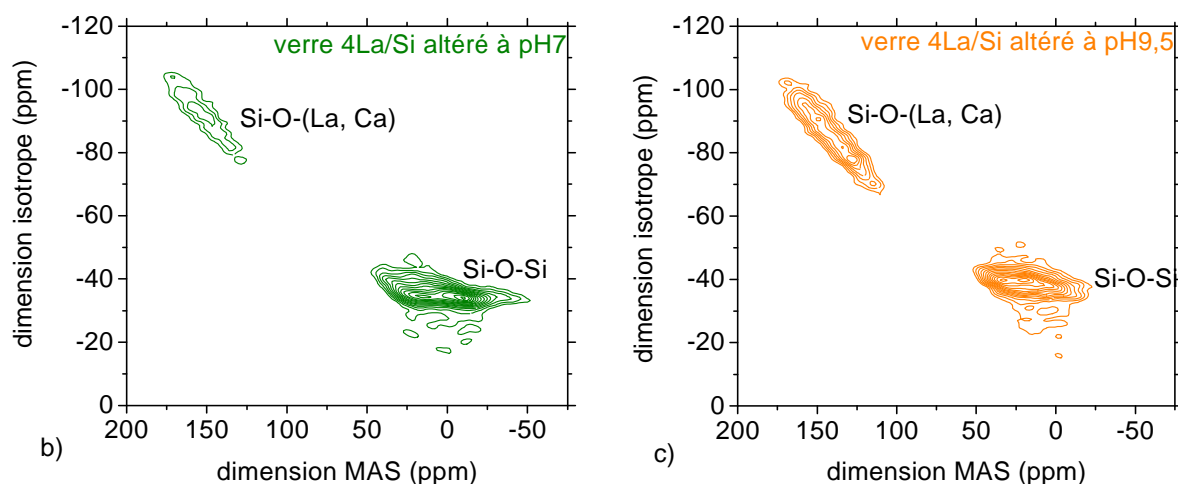


Figure 110. Spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O du verre sain avec 4%mol La_2O_3 (a) ; et des couches d'altération obtenues par altération d'un verre avec 4%mol La_2O_3 (4La/Si) à pH7 (b) et à pH9,5 (c) dans de l'eau enrichie en ^{17}O

II.3. COMMENT SONT REPARTIES LES TERRES RARES, QUELLES SONT LES MODIFICATIONS STRUCTURALES ?

-Répartition des éléments terres rares

Lors des altérations en mode dynamique, nous avons constaté l'apparition de globules d'hydroxycarbonate de lanthane au cours de l'altération. En mode statique, dans des conditions de concentration à saturation en silicium, les verres altérés ont une allure totalement différente. Les clichés de Microscopie Electronique à Balayage de la Figure 111 montrent une couche d'altération plutôt lisse, dense, régulière, sans précipités en surface.

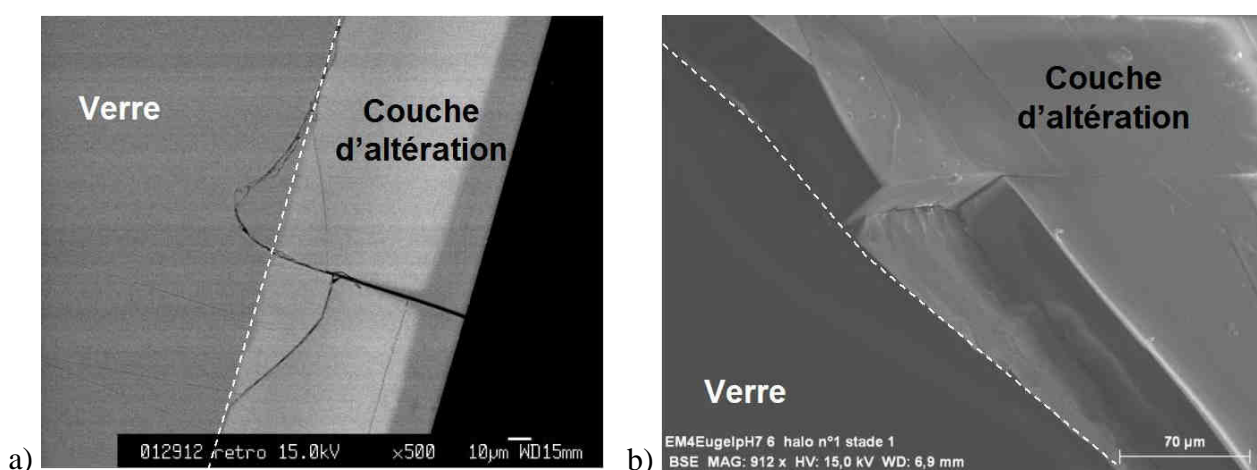


Figure 111. Clichés MEB de monolithes de verres altérés à pH7 et à 90°C avec un $S/V=15\text{ cm}^{-1}$ a) section polie du verre altéré 4La/Si, b) semi-profil du verre altéré 4Eu/Si

Généralement, les couches d'altération ont un contraste chimique relativement proche du verre sain car seuls les éléments traceurs, qui sont aussi les éléments les plus légers, sont absents. Néanmoins, lors de l'observation de monolithe un décollage de la couche altérée est souvent observé et permet d'identifier cette pellicule d'altération aisément[†].

A l'échelle du MEB (poire d'excitation d'environ $1\text{ }\mu\text{m}^3$), les cartographies élémentaires montrent que la pellicule d'altération est homogène en composition. Un exemple est proposé sur la Figure 112. La couche d'altération est clairement appauvrie en ions sodium et calcium à pH7 en accord avec les analyses de solution. Le silicium et les ions terres rares sont les constituants principaux de cette couche d'altération (cohérent avec les facteurs de rétention).

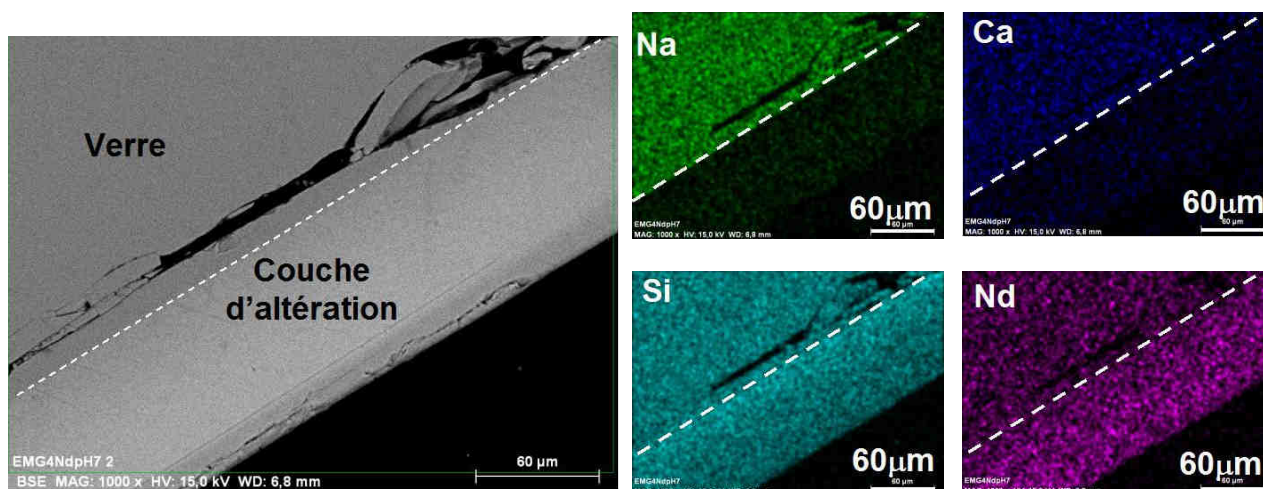
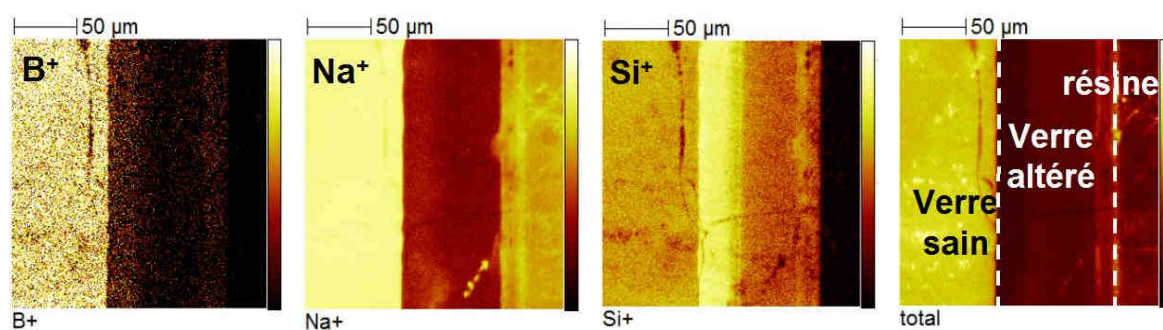


Figure 112. Cliché MEB et cartographies élémentaires EDX du monolithe de verre 4Nd/Si altéré à pH7 et à 90°C (avec un $S/V=15\text{ cm}^{-1}$)

Des cartographies SIMS (spectrométrie d'ions secondaires) ont aussi été réalisées afin d'établir des profils de compositions[‡]. L'exemple montré sur la Figure 113 est le cas du verre 4La/Si altéré à pH7 et à 90°C.



[†] Dans le cas des verres altérés avec terres rares, l'existence de deux couches de contraste chimique différent au sein de la pellicule d'altération n'est pas due à une composition distincte mais à une hydratation et/ou une porosité plus ou moins importante.

[‡] Le profil est obtenu à partir des cartographies SIMS, il ne dépend donc pas de la vitesse d'abrasion (comme dans le cas du TOF-SIMS) car les cartographies sont acquises sur une section polie de verre altéré.

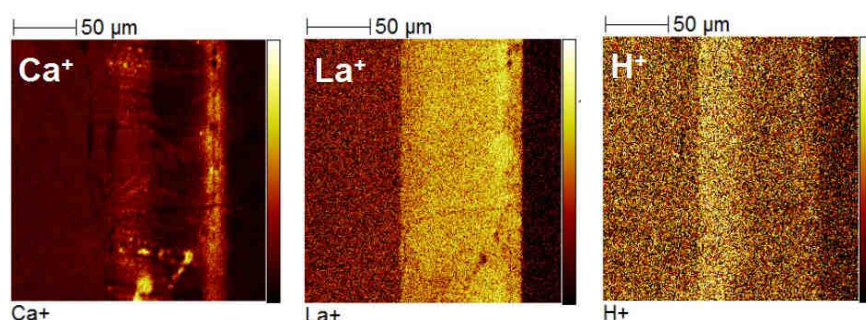


Figure 113. Cartographies élémentaires SIMS pour un monolithe de verre 4La/Si altéré à pH7 et à 90°C

Pour faciliter la lecture du profil élémentaire, il a été choisi de normaliser l'intensité des spectres à la composition du verre. La Figure 114 ne correspond pas à un profil sur une ligne mais à une moyenne des compositions sur une zone déterminée de 75 µm de largeur. Ce profil élémentaire est composé de trois zones : la première de 0 à 75 µm correspond au verre sain, la deuxième de 75 à 170 µm est la couche d'altération et la troisième zone après 170 µm est la résine d'enrobage. Il montre clairement la présence de façon constante d'atomes de lanthane le long de toute l'épaisseur de la couche d'altération. Les atomes de sodium et de bore sont bien absents au sein de la couche d'altération, même si les atomes de bore sont encore légèrement présents à l'interface verre sain - verre altéré : cette légère rétention des atomes de bore pouvait être prédite par les analyses de solutions où il avait été observé qu'à pH7, tous les ions sodium étaient lixiviés alors qu'il restait des atomes de bore dans la couche altérée. Les ions calcium sont en partie retenus et fluctuent au sein de la couche d'altération. Enfin, le silicium présente, au sein de la pellicule d'altération, un profil de gradient de concentration décroissant allant du verre sain jusqu'à la résine.

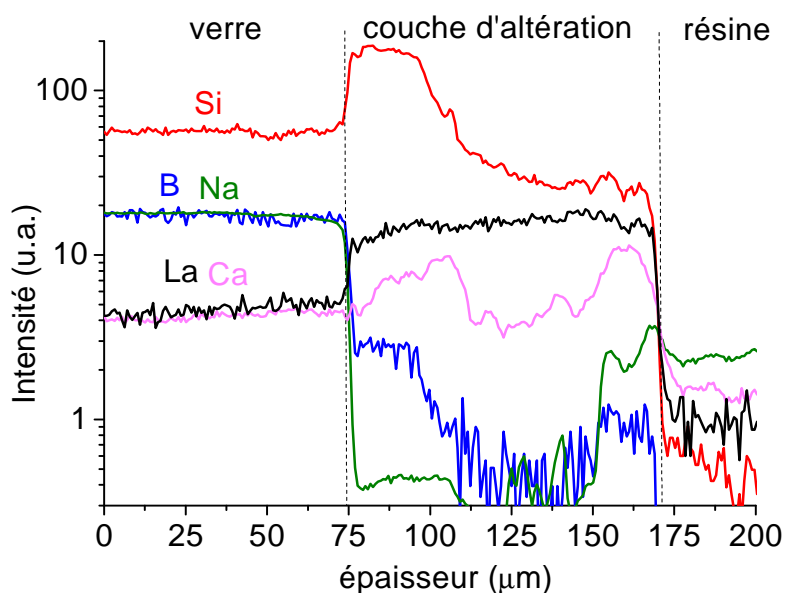


Figure 114. Profil élémentaire SIMS pour un monolithe de verre 4La/Si altéré à pH7 et à 90°C

Les terres rares étant quasi-intégralement retenues au sein de la pellicule d'altération, on peut s'interroger sur la structure de cette dernière. En effet, d'après les analyses de solution, il n'y a pratiquement plus d'ions sodium et les ions calcium sont plus ou moins retenus suivant le pH d'altération. De plus, la RMN de ^{17}O montre toujours l'existence de la contribution Si-O-La (Figure 110). Pour rappel, les verres silicatés avec des terres rares (sans atomes de sodium ni d'aluminium) sont décrits dans la littérature comme non homogènes à cause de la création de clusters de terres rares [Sen et Stebbins, 1995], [Sen, 2000]. Au vu des précipités formés lors de l'altération en mode dynamique (Figure 93), on peut imaginer une matrice silicatée englobant ces précipités d'hydroxycarbonate de terres rares même si la présence du signal Si-O-La et l'absence de La-O-La en RMN de ^{17}O semble limiter cette hypothèse. Quel est donc l'impact structural des ions terres rares sur la structure de la pellicule d'altération ?

Pour répondre à ceci une analyse de spectroscopie Raman a été mise en œuvre. Plusieurs pointés (spot de l'ordre du micron) ont été réalisés sur chaque échantillon : sur un même échantillon, les spectres ont la même allure mais ne sont pas parfaitement superposables (petites hétérogénéités mais globalement même structure sur l'échantillon). A l'instar des clichés MEB ou des cartographies SIMS, le passage brutal entre le verre et la pellicule d'altération (pas d'évolution progressive) est confirmé par des cartographies Raman réalisées sur un axe allant du verre vers la pellicule d'altération. Un exemple de spectres caractéristiques est présenté sur la Figure 115.

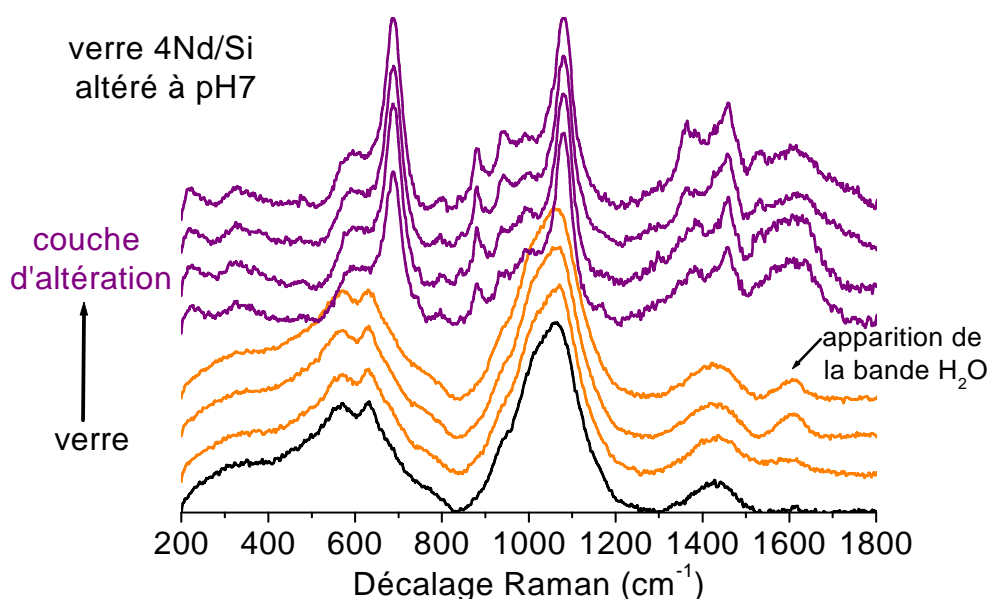


Figure 115. Sélection de spectres Raman d'un monolithe de verre 4Nd/Si altéré à pH7 et à 90°C suivant un axe allant du verre vers la pellicule d'altération

Les spectres Raman de la pellicule d'altération sont clairement différents de ceux du verre initial. Leur constitution sera regardée plus finement un peu plus loin.

Pour le verre (spectre noir), on remarquera qu'à l'approche de la pellicule d'altération, du verre que l'on pourrait qualifier d'hydraté devient visible (spectres oranges) : il s'agit d'un spectre de verre sain (sûrement avec moins d'ions sodium qui se sont échangés avec l'eau) avec en plus une bande qui apparaît vers 1600 cm^{-1} , elle est caractéristique de H_2O . Puis sans transition au niveau structural, la pellicule d'altération (spectres violets) est observée et semble similaire sur toute son épaisseur (pas de gradient ou de variations progressives).

-Effet de la concentration en oxyde de lanthane

La Figure 116 présente l'effet de la concentration en oxyde de lanthane sur la pellicule d'altération (verres altérés à pH7 et à 90°C). Le verre sain 0La/Si est rajouté pour comparaison.

Les pellicules d'altération présentent des spectres clairement distincts des verres sains, il y a donc restructuration du réseau au cours de l'altération. Ensuite, un effet très marquant dû à la présence de terres rares est observé.

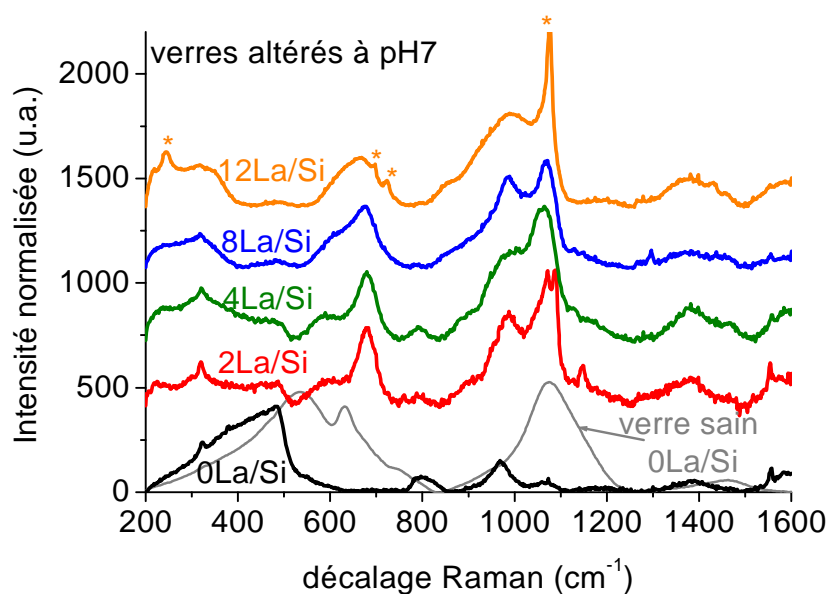


Figure 116. Spectres Raman des verres à teneurs variables en oxyde de lanthane altérés à pH7 et à 90°C (*Kozoïte : $\text{La}(\text{CO}_3)\text{OH}$) et du verre sain 0La/Si

Cet effet est aussi présent lors d'une altération à pH9,5. Les spectres Raman des verres altérés aux deux pH sont très semblables malgré une rétention bien plus importante des ions calcium à pH basique. Il n'y a ainsi pas de réelles différences structurales dues au pH.

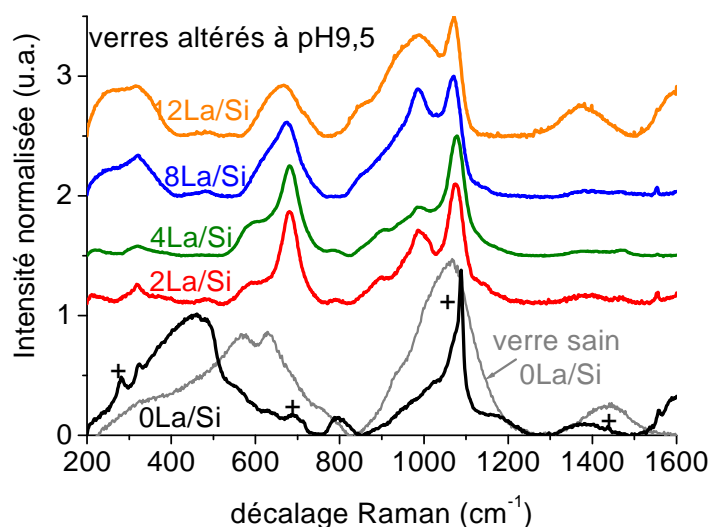


Figure 117. Spectres Raman des verres à teneurs variables en oxyde de lanthane altérés à pH9,5 et à 90°C (+ : calcite CaCO_3) et du verre sain 0La/Si

La seule différence structurale est observable sur le verre sans terre rare (0La) altéré à pH9,5 où un pic apparaît distinctement vers 1100 cm^{-1} . Ce pic correspond en fait au signal de CaCO_3 : d'autres bandes caractéristiques de ce carbonate de calcium sont visibles et notés par + sur la Figure 117. La partie suivante de ce chapitre va étudier de plus près les structures des couches d'altération.

II.3.a. Structure de la couche d'altération sans oxyde de terre rare

Le spectre Raman de la couche altérée du verre sans terre rare est principalement constitué par une bande vers $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ comme le montre la Figure 118.

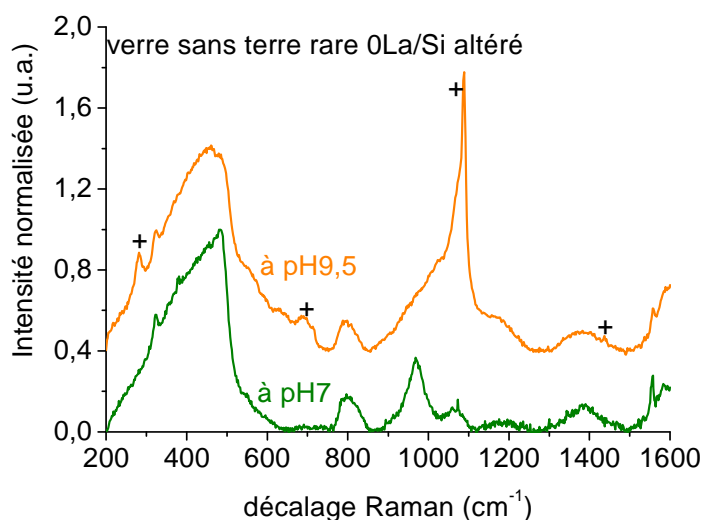


Figure 118. Spectres Raman du verre sans terre rare altéré à pH7 et à pH9,5 (+ : calcite CaCO_3)

Ceci est caractéristique de la silice amorphe. Une référence de spectre de silice amorphe est présentée en Figure 119. Le verre sans terre rare altéré est ainsi constitué d'entités Q^4 , il s'agit d'un réseau entièrement polymérisé de silice. Il y a donc clairement eu repolymérisation par recondensation du silicium.

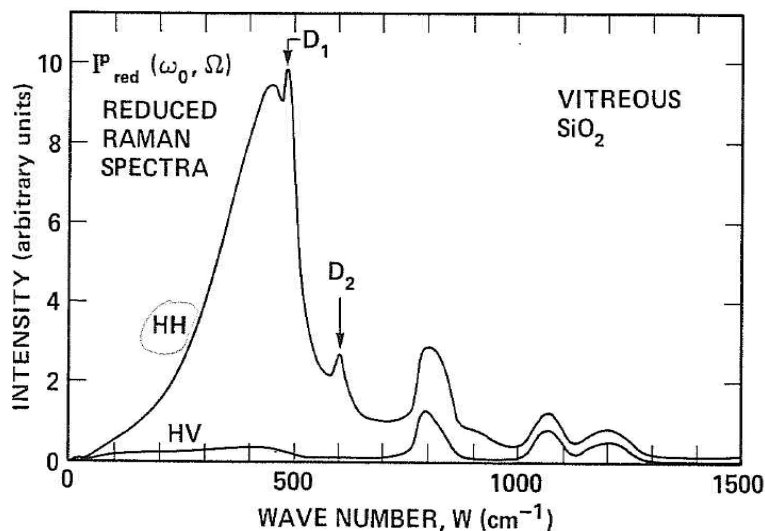


Figure 119. Spectre Raman de la silice amorphe, d'après [Galeneer, 1982] (D_1 et D_2 correspondent à des défauts, ce sont de petits anneaux de 3-4 chaînons)

-Effet du pH et rétention du calcium

L'existence d'entités Q^4 semble exclure la présence d'ions calcium au sein du réseau silicaté de la couche d'altération (absence de Q^n avec $n < 4$). Pourtant, d'après les analyses de solution, l'ion calcium est partiellement retenu à pH7 (facteur de rétention d'environ 0,51 - Tableau 22) ou est intégralement retenu à pH9,5.

A pH7, soit les modes vibrationnels associés au calcium sont peu visibles en Raman, soit le calcium est présent uniquement dans une zone d'interface verre sain - couche d'altération (et non pas au niveau couche d'altération - solution).

En effet, les grains de verre sans terre rare altérés à pH7 et à 90°C possèdent une couche d'altération constituée de deux zones comme le montre la Figure 120 : la première, appelée 'couche externe', se trouve à l'interface avec la solution et est riche en silicium. La seconde, appelée 'couche interne', se situe à l'interface avec le verre sain et est riche en silicium et en calcium. Il se peut ainsi, qu'en Raman, seule la première couche, aux vues de l'épaisseur de la couche externe, soit sondée. En outre, la différence de teneur en atomes de calcium pour les deux couches d'altération a aussi été confirmée par des pointés EDX réalisés lors d'une observation MET sur une coupe FIB d'un grain de verre 0La/Si altéré à pH7. Les pointés EDX confirment ainsi la moindre teneur en atomes de calcium au sein de la couche externe de la pellicule d'altération.

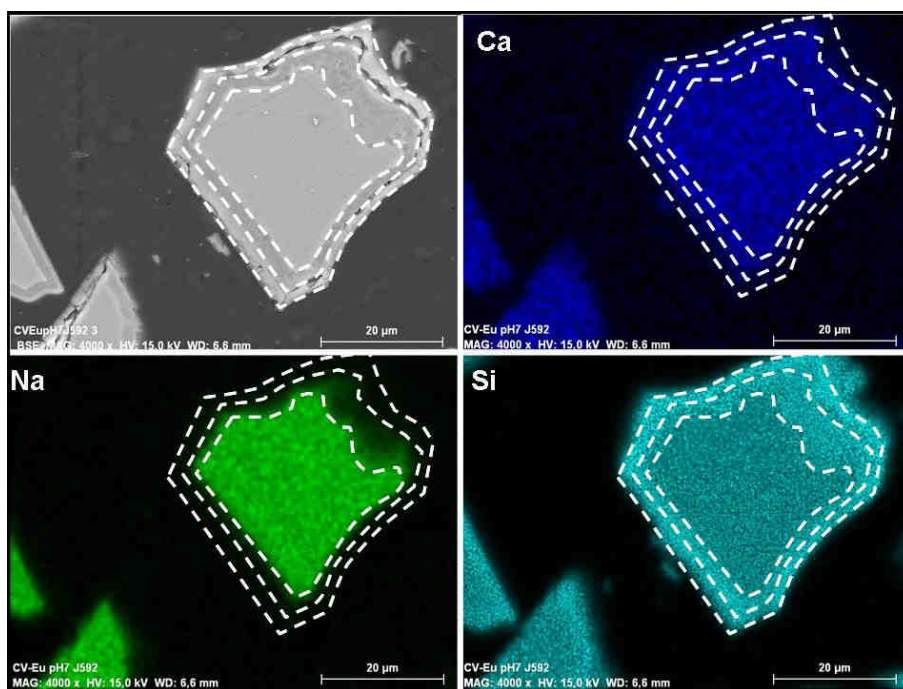


Figure 120. Cliché MEB et cartographies élémentaires d'une section polie du verre sans terre rare (0La/Si) altéré à pH7 et à 90°C

L'existence de la couche interne peut-elle traduire une altération en deux étapes avec d'abord une perte de sodium et de bore laissant une couche riche en atomes de calcium qui se transforme et bloque l'altération? En effet, aux vues des cinétiques d'altération, c'est ce verre, sans terre rare, qui limite ses relâchements en bore et en sodium le plus tôt (atteinte d'un plateau au niveau des pertes de masse normalisées en bore et en sodium).

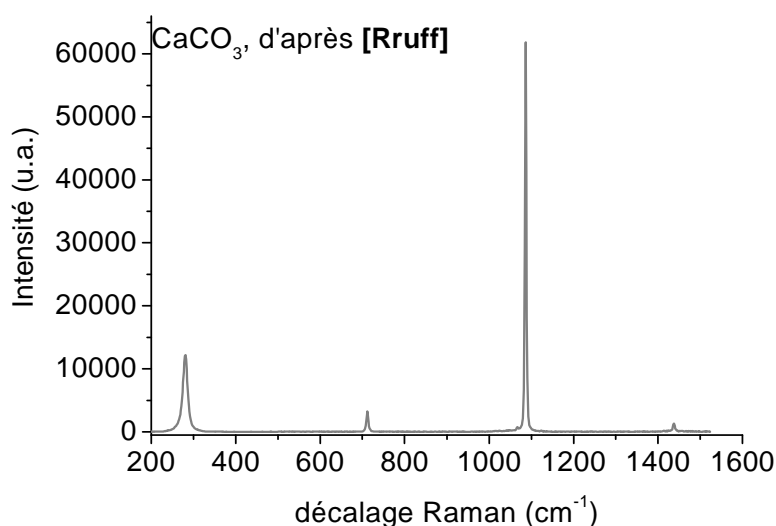


Figure 121. Spectre Raman de CaCO_3 , d'après [Rruff]

Par ailleurs, lors d'une altération à pH9,5, même si la couche d'altération du verre sans terre rare présente, comme à pH7, un faciès de silice amorphe, la rétention des atomes de

calcium à pH9,5 est clairement visible via la formation de carbonate de calcium (CaCO_3). Dans ce cas, l'atome de calcium n'est pas inséré au sein de la matrice silicatée. Le spectre Raman de CaCO_3 (calcite) est représenté sur la Figure 121. Ainsi, les principaux pics sont clairement identifiés sur le spectre Raman du verre sans terre rare altéré à pH9,5 (pics à 280 ; 710 ; 1087 et 1437 cm^{-1}). Ce carbonate de calcium ne semble pas présent au sein des couches d'altération contenant des terres rares.

II.3.b. Structure des couches d'altération avec terres rares

La présence des ions terres rares a une influence sur les vibrations des tétraèdres SiO_4 , notamment sur la bande d'élongation Si-O (900-1200 cm^{-1}). Ces bandes des Q^n apparaissent comme restructurées au sein de la couche d'altération : des épaulements sont clairement observables alors que pour les verres sains, la bande apparaît non résolue.

La structure de ces gels est majoritairement silicatée puisque sont toujours distinguées les contributions des Q^n et de Si-O-Si. La structure peut être comparée à celle de verres $50\text{SiO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O-nLa}_2\text{O}_3$ en Figure 122 issus de la littérature [Ellison *et al.*, 1990], [Condrate, 1994]. D'après la littérature, la bande entre 500-600 cm^{-1} correspond aux atomes de terres rares **incorporées** dans la structure (mode d'élongation des Si-O-Si) et celle entre 900-1200 cm^{-1} est attribuée à la bande d'élongation des Q^n [Condrate, 1994]. Le petit pic vers 795 cm^{-1} est attribué au déplacement de Si dans une cage tétraédrique d'oxygène [Ellison *et al.*, 1990] et la vibration d'élongation des terres rares Ln-O est visible sur la bande située vers 320 cm^{-1} [Li *et al.*, 2001 a].

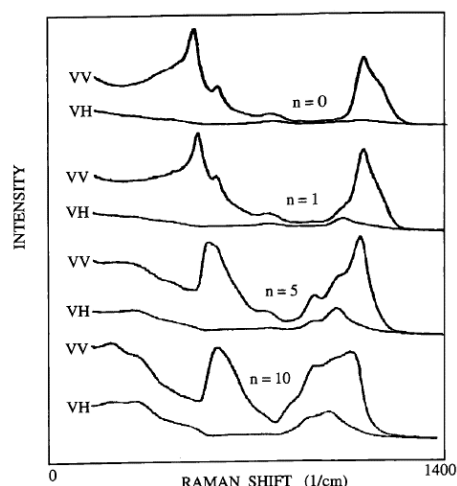


Figure 2 Parallel and cross-polarized Raman spectra of potassium-lanthanum-silicate glasses. Reprinted with permission of J. Non-Cryst. Solids.

Figure 122. Spectres Raman de verres $50\text{SiO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O-nLa}_2\text{O}_3$, d'après [Ellison *et al.*, 1990]

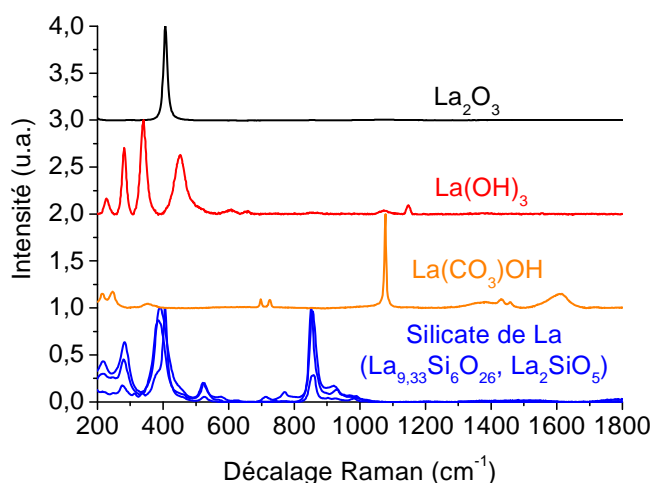


Figure 123. Spectres Raman de références (La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{CO}_3)\text{OH}$, silicate de lanthane)

Il est important de noter qu'il ne s'agit donc pas de « globules » d'hydroxycarbonate de terres rares enrobés dans une matrice silicatée mais bien de terres rares incorporées dans la

matrice silicatée. Les terres rares ont une incidence sur les modes vibrationnels du silicium en spectroscopie Raman ce qui implique leur incorporation au sein du réseau silicaté. En outre, cela est en accord avec les résultats de RMN MQMAS de ^{17}O qui montrent l'existence de la contribution Si-O-(La, Ca) au niveau de la pellicule d'altération (Figure 110).

Par ailleurs, la Figure 123 répertorie différentes références : silicate de lanthane (mélange de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, La_2SiO_5) cristallisé, oxyde de lanthane, hydroxycarbonate de lanthane (précédemment remarqué lors d'altération en mode dynamique), hydroxyde de lanthane. Aucun de ces signaux n'est observé sur les spectres Raman des verres altérés, exception faite de l'hydroxycarbonate de lanthane présent sur le verre 12La/Si altéré (*, Kozoite).

Un effet de la nature de la terre rare est également visible au niveau de la vibration située vers 700 cm^{-1} ainsi qu'au niveau de la bande d'élongation TR-O (vers 320 cm^{-1}). Le pic situé vers 700 cm^{-1} est donc caractéristique d'une vibration liée aux terres rares. Plus la terre rare est lourde ($\text{La} < \text{Nd} < \text{Eu}$) et plus ces bandes se situent vers les nombres d'onde plus grands comme le montre la Figure 124. L'identification de la bande à 700 cm^{-1} reste assez délicate, elle est, par exemple, absente sur la Figure 122, pourtant caractéristique de verres silicatés avec terre rare.

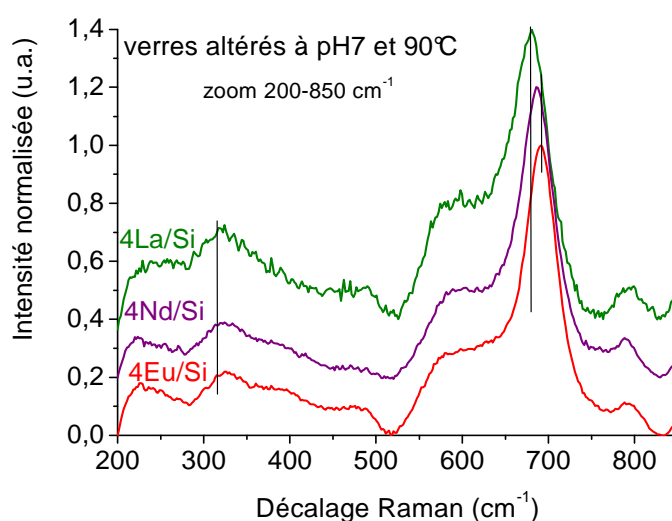


Figure 124. Spectres Raman de verres avec 4%mol TR_2O_3 ($\text{TR} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Nd}$) altérés à pH7 et 90°C - zoom sur la région $200\text{-}850\text{ cm}^{-1}$

Par ailleurs, les couches d'altération sont amorphes, ce qui ne permet pas une identification des phases par diffraction des rayons X. Néanmoins, une recherche bibliographique a permis de sélectionner une famille de composés dont la bande principale sort aux environs de 700 cm^{-1} . Ces composés sont majoritairement des silicates de calcium (Figure 125) et cette bande est attribuée à des vibrations d'entités très dépolymérisées [Robinet, 2006]. Il est alors possible d'imaginer une substitution plus ou moins importante des atomes de calcium par des atomes de terres rares. En outre, ces signaux caractéristiques sont visibles sur les couches d'altération aux deux pH (7 et 9,5) qui ne retiennent pourtant pas

les mêmes quantités d'atomes de calcium : cette différence de rétention n'est pourtant pas perceptible à la vue des spectres Raman. On remarquera néanmoins qu'à pH9,5, l'atome de calcium ne semble pas être présent sous forme de calcite au sein des couches d'altération des verres avec terres rares : les atomes de calcium contribuent-ils à la formation d'un réseau silicaté incorporant les ions terres rares ?

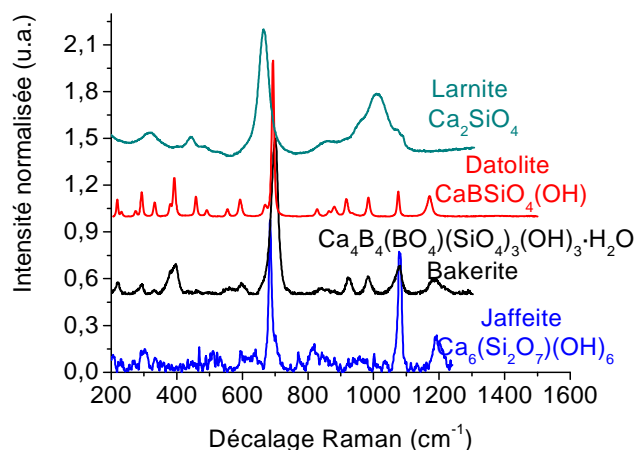


Figure 125. Spectres Raman de silicates de calcium, d'après [Ruff]

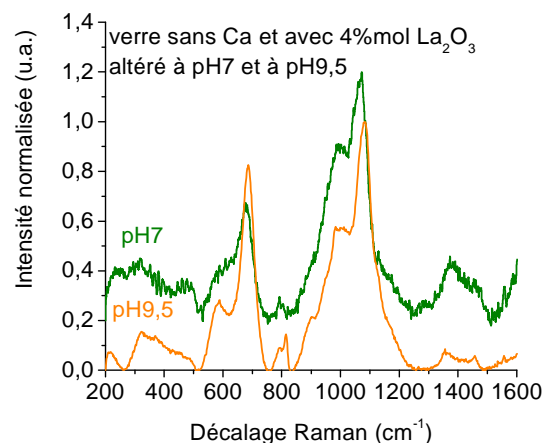


Figure 126. Spectres Raman d'un verre sans oxyde de calcium mais avec 4%mol La_2O_3 altéré à pH7 et à pH9,5

Afin de vérifier si la présence d'atomes de calcium a une incidence sur cette bande, un verre sans calcium mais avec 4%mol La_2O_3 (appelé 0Ca) a été altéré à pH7 et à pH9,5 à 90°C. Les spectres Raman obtenus sont présentés sur la Figure 126, ils arborent toujours cette bande vers 700 cm^{-1} . Ainsi, la bande à 700 cm^{-1} semble être liée à une dépolymérisation due à des liaisons impliquant des cations de terres rares.

-Conclusion sur la répartition et l'impact structural des ions terres rares

Les verres altérés possèdent une structure différente suivant qu'ils ont ou non des terres rares. Sans terre rare, l'altération induit une recondensation du réseau silicaté. Ceci conduit à des entités Q^4 très polymérisées caractéristiques de la silice amorphe. Les atomes de calcium semblent peu incorporés au niveau du réseau silicaté, notamment à pH9,5 où ils contribuent à l'existence de groupements CaCO_3 (et ne dépolymérisent pas le réseau).

Avec terre rare, la structure du verre altéré est clairement différente. Les terres rares ont un impact sur les vibrations silicatées, elles sont incorporées au sein du réseau. Ce dernier reste ainsi dépolymérisé (bande des Q^n), ce qui est d'ailleurs confirmé par l'apparition d'une bande vers 700 cm^{-1} associée à des vibrations associées à des entités très dépolymérisées.

II.4. QUEL EST LE RÔLE DES IONS TERRES RARES AU COURS DE L'ALTÉRATION ?

La spectroscopie Raman met en évidence la recondensation du réseau silicaté lors d'une altération d'un verre sans terre rare. Mais, dans le cas d'un verre avec terre rare, si la bande des Q^n est mieux définie, elle reste néanmoins relativement proche de celle observée au sein du verre initial. Les terres rares semblent donc gêner cette repolymérisation du réseau.

-Recondensation du silicium

Pour vérifier cela, de la RMN MAS de ^{29}Si a été mise en œuvre sur des verres altérés à cœur (i.e. qui d'après les analyses de solution ne possèdent plus de bore ou de sodium) -

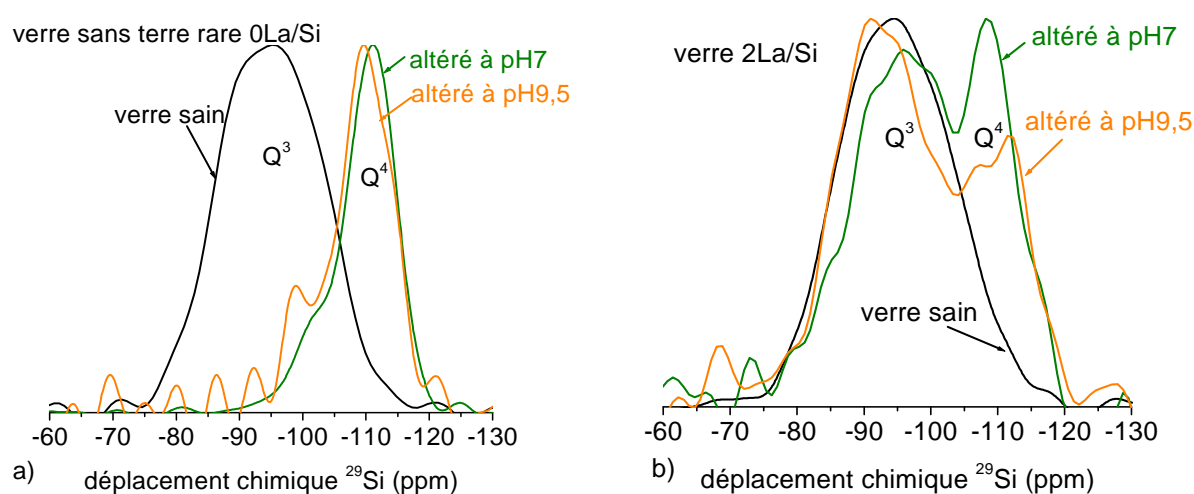


Figure 127. Spectres de RMN MAS de ^{29}Si des verres sains et altérés à pH7 et 9,5 pour a) le verre sans terre rare (0La/Si) et b) un verre avec 2%mol La_2O_3 (2La/Si)

excepté le verre 12La/Si, en réalité altéré à près de 80%. Ainsi le signal obtenu n'est représentatif que de la couche d'altération et pas du cœur de verre. Les spectres des verres altérés sont comparés à ceux des verres sains sur la Figure 127.

Le spectre de RMN MAS de ^{29}Si du verre sans terre rare altéré à pH7 ou à pH9,5 est constitué majoritairement d'entités Q^4 . Ceci indique clairement une repolymérisation du réseau silicaté. Ce spectre est en parfaite cohérence avec la spectroscopie Raman qui dévoile un spectre similaire à de la silice amorphe (unités Q^4 interconnectées). Cette recondensation en unités Q^4 est en accord avec les spectres RMN MAS de ^{29}Si de verres simples (Si-B-Na) altérés [Angeli et al., 2006].

Le verre avec 2%mol La_2O_3 altéré à pH7 ou à pH9,5 présente, quant à lui, un spectre de RMN MAS de ^{29}Si relativement proche de celui du verre sain. Ce peu de différence avait précédemment été constaté par spectroscopie Raman. Néanmoins une excroissance au niveau des entités Q^4 est remarquée, indiquant une recondensation locale de silice pure.

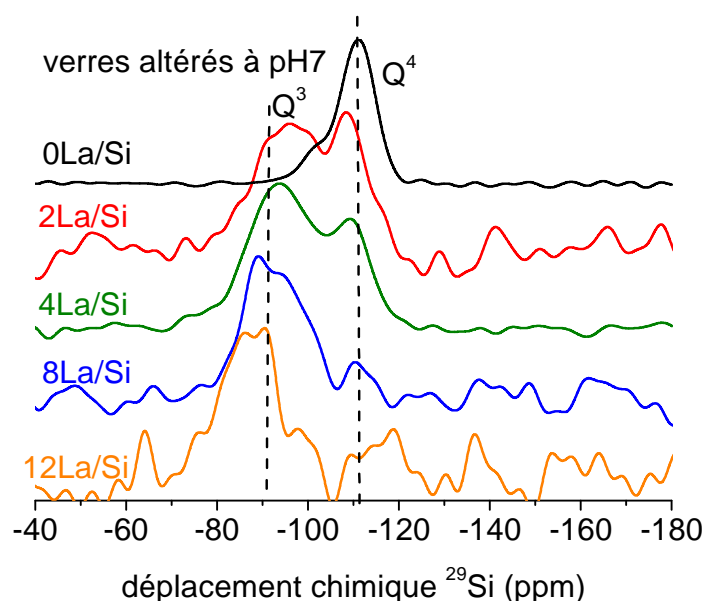


Figure 128. Spectres de RMN MAS de ^{29}Si des verres altérés à cœur à pH7 (sauf le verre 12La/Si altéré à 80%)

La Figure 128 répertorie les spectres de RMN MAS de ^{29}Si des verres à teneurs variables en oxyde de lanthane altérés à pH7 (même tendance observée à pH9,5). Il apparaît qu'au fur et à mesure que la concentration en oxyde de lanthane augmente, la contribution Q^4 diminue. Ceci peut être expliqué par la présence des terres rares : sans terre rare, la recondensation du réseau silicaté est rapide. En présence de terres rares, ces dernières, peu mobiles, empêchent cette recondensation et plus il y a de terres rares, moins la recondensation a lieu : les terres rares inhibent la recondensation du réseau silicaté.

-Microstructure

La microstructure apporte également des informations qui vont dans le même sens. Par exemple, la diffusion des rayons X aux petits angles permet de sonder la morphologie de la pellicule d'altération. Les diagrammes de diffusion peuvent être représentés de deux manières complémentaires : la première consiste à montrer l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q et la seconde de rapporter Iq^4 en fonction de q . Cette dernière représentation permet de mettre en évidence l'existence de plateaux de Porod (de pente q^{-4}).

Les profils de diffusion pour le verre sain sans terre rare et pour deux échéances d'altération (1 jour et 90 jours, altération à pH7) sont présentés par la Figure 129. Trois zones sont visibles. La première, notée I, correspond à la diffusion de l'enveloppe du grain du verre aux petits q . C'est un régime de Porod possédant ainsi une évolution en q^{-4} , c'est-à-dire qu'un plateau est observé lorsque l'on trace $Iq^4 = f(q)$. Il est obtenu pour tous les verres sains.

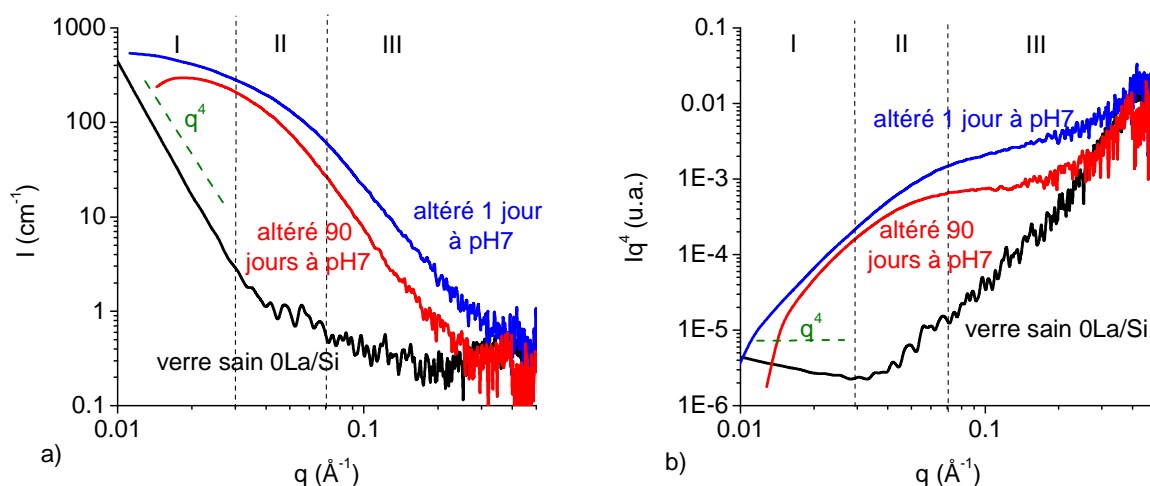


Figure 129. Profils de diffusion des verres sans terre rare sain et altérés (1 jour et 90 jours) à pH7 et à 90°C (a) intensité en fonction du vecteur de diffusion et b) Iq^4 en fonction du vecteur de diffusion)

La deuxième région, notée II, est une zone de transition où la microstructure interne commence à être mesurée, tandis que la dernière zone, appelée III, correspond au régime de Porod lié aux pores intra-grains (la couche altérée). C'est à partir de ce deuxième régime de Porod (aux grands $q^§$) que l'on peut, s'il existe, déterminer la taille des pores et la surface spécifique de la pellicule d'altération.

Dans notre cas, on considèrera que l'on peut calculer à partir du comportement aux grands angles la taille des pores et la surface spécifique de la pellicule d'altération à partir des équations suivantes (pour un exposant de q supérieur à 3) :

La figure ci-dessous représente les différentes zones et paramètres utilisés lors des calculs suivants.

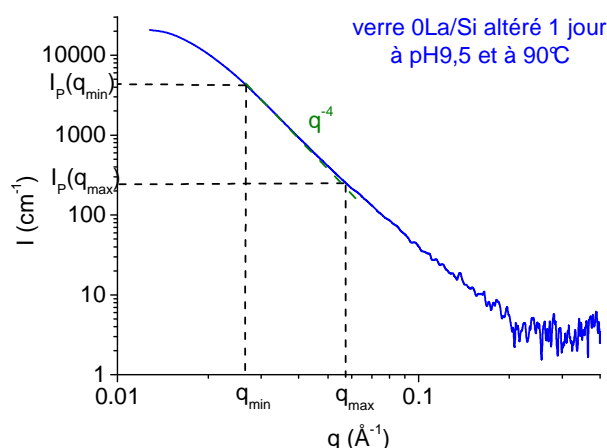


Figure 130. Profil de diffusion du verre 0La/Si altéré 1 jour à pH7 et à 90°C

§ Plus le vecteur de diffusion q est petit et plus la taille de ce que l'on observe est grande

-Fraction volumique de pore ϕ :

La fraction volumique de pore ϕ est déduite de l'expression de l'invariant qui correspond à l'intégrale suivante :

$Q = \int_0^{\infty} Ip(q)q^2 dq = 2\pi^2 \phi \Delta\rho^2$ avec $\Delta\rho$: la variation de densité de longueur de diffusion entre le solvant et la pellicule d'altération, les densités électroniques étant déduites des analyses de solution.

Dans notre cas, deux extrapolations à petit et à grand q sont nécessaires pour calculer cet invariant car la gamme de q dépend du montage expérimental :

$$Q = \int_0^{\infty} Ip(q)q^2 dq = \int_0^{q_{\min}} Ipq^2 dq + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} Ipq^2 dq + \int_{q_{\max}}^{\infty} Ipq^2 dq$$

A petit q , l'intensité sera considérée comme constante en dessous de q_{\min} alors qu'à grand q , l'extrapolation suppose que l'intensité décroît en q^{-4} :

$$Q = \frac{Ip(q_{\min})q_{\min}^3}{3} + \sum_{q=q_{\min}}^{q_{\max}} Ip(q_i)q_i^2(q_i - q_i - 1) + \frac{Ip(q_{\max})q_{\max}^4}{q_{\max}}$$

-Surface spécifique $S_{\text{spé}}$:

Il est ainsi possible de déduire la surface spécifique telle que :

$$\sum_p (m^{-1}) = \frac{S_p}{V_s} = \frac{Ip(q_{\max})q_{\max}^4}{2\pi(\rho_{\text{gel}} - \rho_{\text{solvant}})^2}$$

La surface spécifique $S_{\text{spé}}$ (m^2/g) de la pellicule d'altération est ensuite obtenue en corrigeant la surface totale poreuse de la fraction volumique de gel $S_{\text{spé}} = \frac{S_p}{V_s} \times \frac{1}{d_{\text{gel}}(1-\phi)}$.

Pour cela, on suppose une densité de la pellicule d'altération puisque nous ne pouvons la mesurer directement. On l'approximera en pondérant les masses volumiques des oxydes par la composition de la pellicule d'altération (issue des analyses de solution).

-Rayon des pores :

On suppose une distribution homogène (pas de gradient en taille par exemple) et des pores de forme sphérique. On peut, dans cette approximation sphérique, tout de même obtenir un rayon moyen des pores à partir de : $r = \frac{3\phi}{\sum_p}$.

*effet de la concentration en oxyde de lanthane sur la microstructure

Les profils de diffusion des verres altérés sont corrigés de la contribution du verre et sont rapportés à la fraction volumique de la pellicule d'altération. Dès le premier jour d'altération, les profils de diffusion sont modifiés. Le cas du verre 4La/Si est présenté sur la Figure 131.

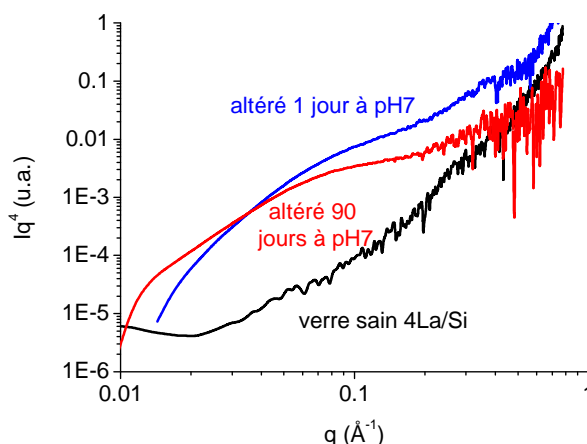


Figure 131. Représentation de Porod pour le verre 4La/Si sain et altéré à pH7 (1 et 90 jours)

Au cours de l'altération, les profils de diffusion tendent à se rapprocher aux grands angles d'un régime de Porod en q^{-4} . Ceci traduit le développement de la pellicule d'altération au cours du temps. Pour les temps d'altération intermédiaires et avant d'atteindre un régime de Porod pour les altérations longues, l'intensité aux grands angles se comporte comme $I(q) \propto Iq^{-n}$. Dans ce cas, l'exposant n permet de remonter à la dimensionnalité du réseau poreux. Plus cet exposant n est élevé, plus les pores sont lisses.

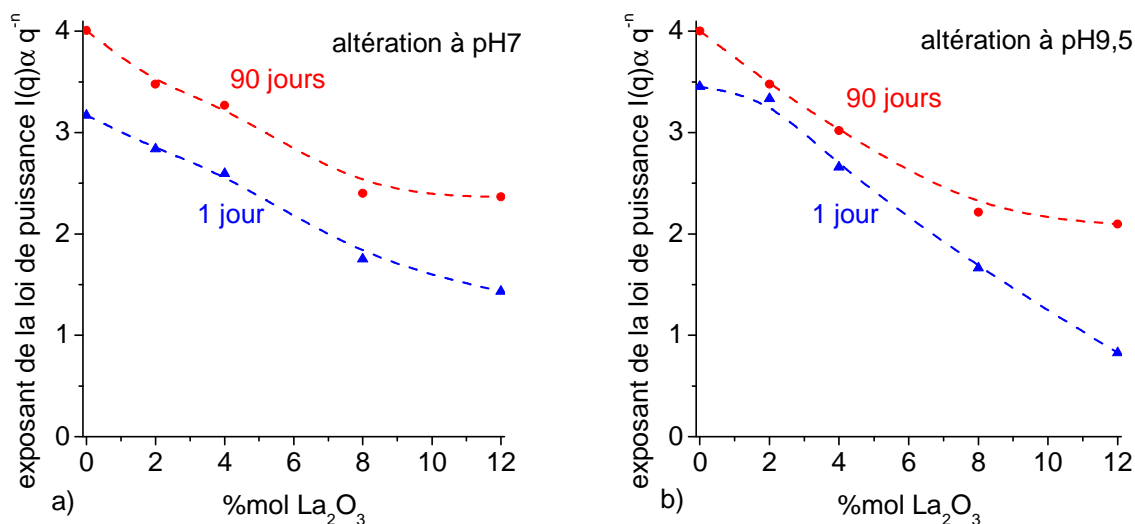


Figure 132. Evolution des exposants de la loi de puissance en fonction de la teneur en oxyde de lanthane pour une altération de 1 et 90 jours à pH7 ou à pH9,5 et à 90°C - Les pointillés servent de guide visuel

Dans le cas d'une altération pendant 90 jours à pH7 (ou à pH9,5), cet exposant est plus faible pour des teneurs élevées d'oxyde de lanthane comme proposé en Figure 132. En outre, au cours du temps, l'évolution de la morphologie de la pellicule d'altération semble ralentie par la présence de terres rares. Ce comportement se rapproche donc de celui observé pour le zirconium [Cailleteau, 2008]. L'ion lanthane, comme l'ion zirconium, gêne ainsi la reconstruction de la pellicule d'altération.

*taille des pores

Les rayons de pores ont été déterminées lorsque l'on s'approche du plateau de Porod (pour un exposant inférieur à 4 mais tout de même $n \geq 3$, on prend dans ce cas la valeur de Iq^4 pour le q_{max} de la mesure) et l'on suppose des pores sphériques de distribution moyenne. Les valeurs ainsi obtenues sont répertoriées dans le Tableau 24.

Tableau 24. Récapitulatif des rayons de pores déterminés à partir des profils de diffusion SAXS (pour un exposant $n \geq 3$) pour des verres altérés à pH7 et à pH9,5 (90°C) pendant 1 ou 90 jours (N.D. : non déterminé)

Rayon des pores (nm)	pH7		pH9,5	
	1 jour	90 jours	1 jour	90 jours
0La/Si	1,4	1,3	2,9	1,1 et 7,0
2La/Si	N.D.	1,3	0,8	1,1
4La/Si	N.D.	0,9	N.D.	0,8

Le rayon des pores apparaît comme dépendant de la teneur en oxyde de lanthane : par exemple, à 90 jours et à pH9,5, les pores du verre altéré 2La/Si ont un rayon d'environ 1 nm alors que pour le verre 4La/Si, ce rayon est inférieur au nanomètre.

En outre, au cours du temps, on remarquera une augmentation de la taille des pores. Celle-ci est due à la coalescence des pores [Spalla *et al.*, 2003]. Par exemple, lors des altérations à pH9,5, le verre 0La/Si a des rayons de pores de presque 3 nm au bout d'un jour qui grossissent et conduisent à des pores de rayon de 7 nm à 90 jours (mais aussi à l'apparition d'une seconde taille de pore autour d'1 nm). Pour le verre 2La/Si, l'augmentation de taille est moins marquée car pour de mêmes échéances, le rayon passe de 0,8 nm à plus de 1,1 nm.

Les pores ne sont pas tous de la même taille au sein de la pellicule d'altération. Ceci est clairement visible sur les clichés MET présentés en Figure 133.

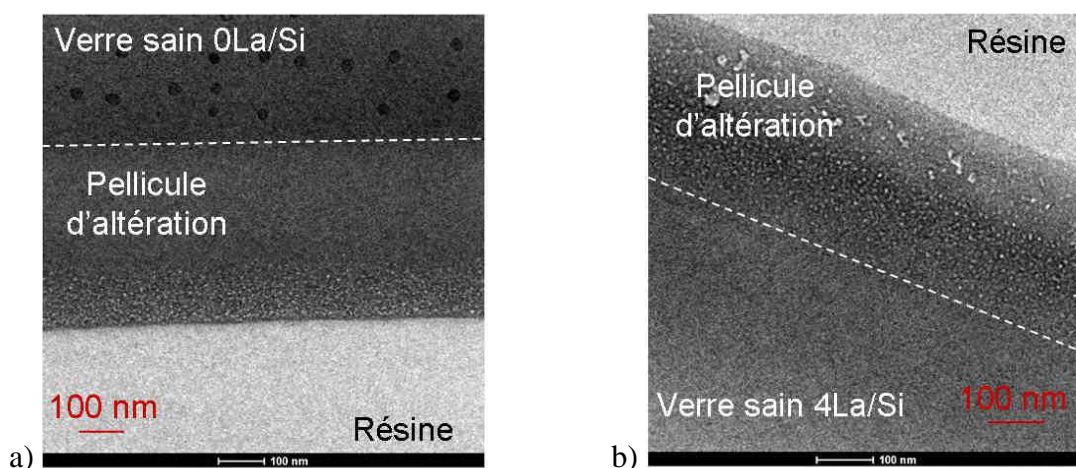


Figure 133. Clichés MET de coupes FIB de verres altérés à pH7 et à 90°C pendant 90 jours (a) verre sans terre rare et b) verre avec 4%mol La_2O_3 (4La/Si)

Les deux pellicules d'altération (avec ou sans terre rare) présentent un gradient de concentration des pores. Pour le verre sans terre rare, la porosité est plus importante dans la couche à l'interface pellicule altérée - solution. L'interface verre sain - pellicule altérée est plus dense pour ce verre.

En revanche, pour le verre 4La/Si, la zone, où les pores semblent être plus nombreux, se trouve au centre de la pellicule d'altération.

On remarque également le cas du verre 12La/Si, dont la présence d'atomes de lanthane limite très fortement la reconstruction de la pellicule d'altération : les pores apparaissent comme très rugueux et petits même après 90 jours. Ceci se traduit au MET par une couche d'altération de morphologie différente : aucune zone poreuse n'est clairement visible même si l'on distingue la pellicule d'altération du verre sain (Figure 134).

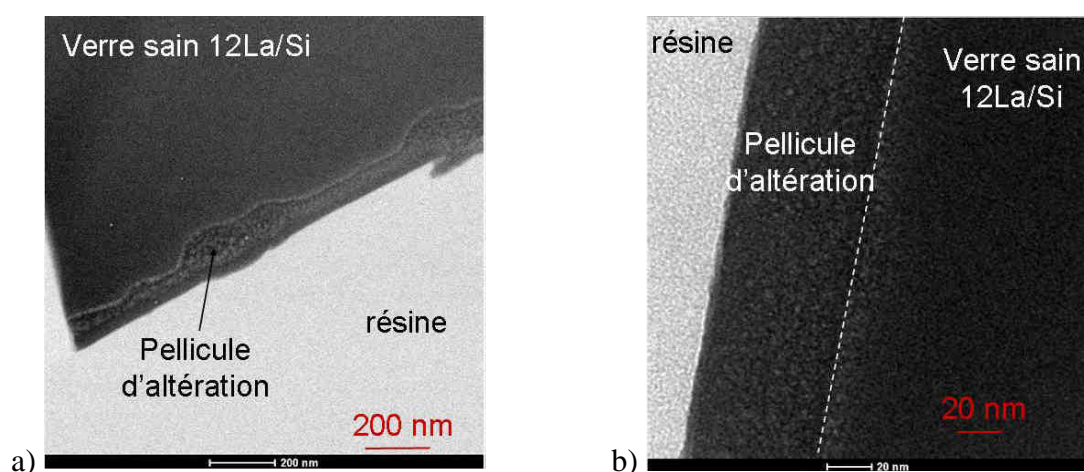


Figure 134. Cliché d'une coupe FIB du verre 12La/Si (12%mol La_2O_3) altéré à pH7 et à 90°C pendant 90 jours (a) vue au STEM en champ sombre – b) MET)

Comme pour le verre 4La/Si, la pellicule d'altération est constituée de deux zones dont la plus dense se trouve à l'interface pellicule d'altération - solution (alors que pour le verre sans terre rare, cette zone est la moins dense).

*effet de la nature de la terre rare

De même, des relâchements du bore et du sodium plus importants étaient observés précédemment dans le cas du verre à l'euporium par rapport aux verres au néodyme ou au lanthane.

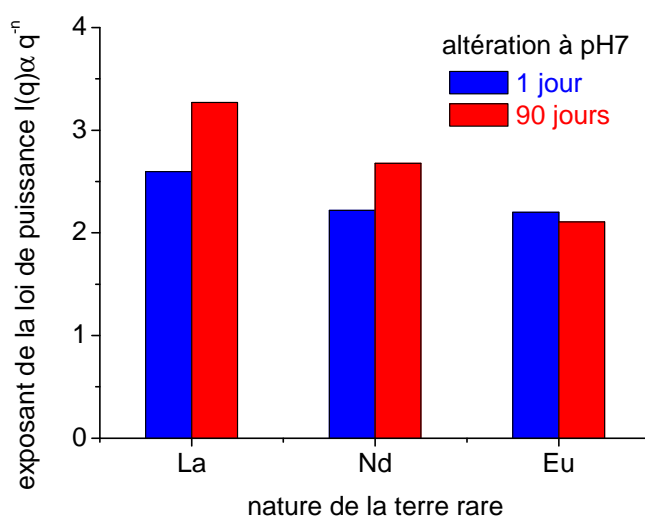


Figure 135. Evolution des exposants de la loi de puissance en fonction de la nature de la terre rare (4%mol) pour une altération de 1 et 90 jours à pH7 et à 90°C

Ceci peut se traduire notamment par des pores plus rugueux (avec un exposant n petit) dans le cas du verre à l'euporium (Figure 135). Ces pores, moins reconstruits, peuvent s'expliquer par l'immobilité plus importante de l'euporium (moins soluble) qui gêne cette reconstruction.

-Conclusion sur le rôle des terres rares au cours de l'altération

Les différentes caractérisations montrent clairement que la présence de terre rare inhibe la recondensation du réseau silicaté. La structure de la pellicule d'altération est donc très différente de celle observée pour le verre altéré sans terre rare.

D'autre part, la présence de terre rare limite également la reconstruction des pores. Ces derniers sont d'ailleurs plus petits lors de l'ajout de terre rare. Les terres rares ont donc un rôle prépondérant lors de la formation de la pellicule d'altération.

II.5. CONCLUSION SUR L'EFFET DES IONS TERRES RARES SUR LES ALTERATIONS EN MODE STATIQUE

Les terres rares ont une forte incidence sur les cinétiques d'altération à long terme. La concentration à saturation du silicium dépend fortement de la concentration en oxyde de lanthane du verre. La présence d'atomes de lanthane ralentit à la fois la dissolution du silicium mais également l'atteinte de l'équilibre ce qui explique que les verres à forte teneurs en oxyde de lanthane (8-12% mol) ne sont pas toujours à l'équilibre, même après plus de 200 jours d'altération. Si une faible concentration en oxyde de lanthane conduit à des pertes de masse normalisées relativement proche du verre sans terre rare, des teneurs plus importantes (8-12% mol) engendrent une altération, certes plus faible, mais avec une cinétique d'altération plus importante à plus long terme. Le comportement des verres riches en terres rares apparaît comme intermédiaire entre celui des verres au calcium et au zirconium.

Un léger effet de la nature de la terre rare a aussi été identifié et est en accord avec la solubilité des terres rares : plus la terre rare est soluble, plus les pertes de masse normalisées sont limitées.

Au cours de l'altération, les terres rares sont quasi-intégralement retenues au sein de la pellicule d'altération. Elles sont réparties de façon homogène et incorporées dans le réseau silicaté amorphe. Aucune précipitation n'a d'ailleurs été observée. La structure de la couche d'altération est clairement différente du verre sain correspondant mais aussi de la pellicule d'altération du verre sans terre rare (similaire à de la silice amorphe). On notera également le peu de différence au sein de la bande des Q^n entre les verres sains et les pellicules d'altération des verres avec terres rares malgré une concentration en terres rares plus importante.

Les terres rares semblent inhiber la recondensation du silicium et limitent ainsi la repolymérisation. Plus les terres rares sont présentes et moins le phénomène de recondensation est visible (RMN MAS de ^{29}Si). La reconstruction apparaît aussi être légèrement dépendante de la nature de la terre rare puisque plus les terres rares sont difficilement solubles, plus la surface des pores de la pellicule d'altération reste rugueuse au cours du temps. Le fait de gêner la recondensation de la silice explique probablement pourquoi l'atteinte de l'équilibre est ralentie pour les fortes teneurs en terres rares. Ceci est analogue au cas du zirconium.

III. RÔLE DES IONS TERRES RARES DURANT LES DIFFÉRENTS MODES D'ALTÉRATION

Les études d'altération montrent un effet important des terres rares sur les cinétiques et structures d'altération. En **régime dynamique** où tous les éléments sont dissous, les terres rares reprécipitent immédiatement sous forme d'**hydroxycarbonates** très peu solubles. En revanche, en mode **statique** pour de longues échéances, elles restent **immobilisées** dans la couche d'altération.

La **vitesse initiale** de dissolution évolue de façon non linéaire en fonction de la teneur en oxyde de lanthane : pour de faibles pourcentages, la vitesse diminue, puis au-delà d'un seuil de pourcentage en terres rares, la vitesse initiale d'altération réaugmente. Ce comportement particulier pourrait en partie être expliqué par des mécanismes antagonistes qu'il est difficile de différencier.

A plus long terme, les verres les **plus chargés** en oxyde de lanthane sont beaucoup **plus lents** à atteindre la concentration en silicium à l'équilibre. Pour de faibles pourcentages d'oxyde de lanthane (0-4% mol), les cinétiques et comportement à l'altération restent proche du verre de référence sans terre rare. Au-delà de 4% mol La_2O_3 , l'effet des terres rares devient plus marqué avec des concentrations en silicium plus faibles et dont la concentration de saturation n'est pas encore atteinte après 240 jours de lixiviation.

Lors d'altérations statiques, les terres rares sont **incorporées de façon homogène** au sein de la pellicule d'altération : celles-ci ont un rôle important lors de la reconstruction du réseau silicaté. Elles **inhibent** la **repolymérisation** du réseau silicaté. Ce phénomène est aussi, à un second degré, dépendant de la nature de la terre rare ; lorsque la terre rare est plus **difficilement soluble**, la surface des pores reste moins bien reconstruite, présentant une **rugosité** plus importante à plus long terme.

Chapitre 5. Evolution de l'environnement local des ions terres rares au cours de l'altération

Au cours du chapitre 3, nous avons vu que l'introduction d'oxyde de terres rares au sein de la matrice vitreuse a une incidence sur le réseau silicaté du verre. Nous proposons dans ce chapitre de sonder spécifiquement l'environnement local des terres rares dans le verre et dans les pellicules d'altération.

Par ailleurs, lors du chapitre 4, nous avons vu que les terres rares étaient hydrolysées mais qu'elles restaient quasi-intégralement retenues au sein de la couche d'altération. La structure des couches d'altération montre une reconstruction du réseau silicaté, mais qu'en est-il de l'environnement local des terres rares ?

Pour sonder un peu plus localement et à courte distance l'environnement des terres rares, des techniques complémentaires aux spectroscopies Raman et RMN peuvent être utilisées comme l'EXAFS ou la fluorescence optique. L'EXAFS peut être utilisée pour obtenir des informations sur les distances moyennes des premiers et seconds voisins et la coordinence des ions lanthanides. Cette technique permet de discriminer plusieurs types d'environnement local moyen en utilisant des références et permet d'identifier les seconds voisins surtout s'ils sont lourds. En effet, certains atomes légers, comme le bore, sont plus difficilement détectables. La spectroscopie optique, et en particulier la fluorescence, peut apporter des informations à courte distance sur l'environnement local des ions. La fluorescence en excitation sélective (ou FLN pour Fluorescence Line-Narrowing) est la seule technique qui permet d'étudier la distribution et l'environnement des ions lanthanides dans les verres par comparaison avec des matrices de références [Lavín *et al.*, 2003]. La terre rare la plus aisément sondable est l'euporium de par sa configuration spectroscopique particulière. Cette technique est souvent utilisée dans les cristaux [Blasse *et al.*, 1994], d'autres ions luminescents peuvent aussi être utilisés comme l'ytterbium [Ollier *et al.*, 2011].

Ce chapitre est constitué de quatre principales parties : dans un premier temps, l'analogie ion lanthane - ion euporium est justifiée. En effet, une très faible quantité d'ion euporium III sert de sonde structurale dans les verres de la série croissante en oxyde de lanthane $x\text{La}/\text{Si}$. Dans un second temps, l'effet de la concentration en oxyde de lanthane sur l'environnement local de l'ion euporium trivalent est évalué grâce à de la fluorescence continue, puis l'environnement local de l'ion euporium trivalent est ensuite sondé et identifié grâce à de la fluorescence en excitation sélective et l'utilisation d'une référence silicatée. Enfin, les verres altérés sont à leur tour caractérisés : l'évolution des environnements locaux de l'ion euporium trivalent au cours de l'altération du verre peut alors être mise en évidence.

I. EUROPIUM TRIVALENT EN TANT QUE SONDE STRUCTURALE

La luminescence de l'ion europium permet d'acquérir différents types d'informations qu'il est nécessaire de définir. La Figure 136 représente un spectre classique d'émission de l'ion europium trivalent au sein d'une matrice vitreuse borosilicatée. Le signal est constitué de différentes transitions entre les niveaux ou multiplets $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (avec $J=0, 1, 2, 3, 4$). Les trois premières transitions sont les plus riches en informations. Les multiplets sont éclatés par le champ cristallin en niveaux Stark. Dans le cas d'un seul site pour l'ion europium trivalent, le nombre de **sous-niveaux Stark** est équivalent à $2J+1$ pour une géométrie C_{nv} par exemple*. Si n sites coexistent, alors le nombre de sous-niveaux Stark est multiplié par n . Le Tableau 25 récapitule le nombre de sous-niveaux Stark pour les trois principales transitions dans le cas d'une géométrie C_{nv} .

Tableau 25. Nombre de sous-niveaux Stark ($2J+1$) pour chaque transition (symétrie C_{nv})

$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$	1 site	2 sites
7F_0	1	2
7F_1	3	6
7F_2	5	10

I.1. EXCITATION CONTINUE

Les différentes transitions sont régies par les règles de Judd-Ofelt présentées en Annexe 1 (partie III). La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, vers 578 nm, est en plus interdite d'après les règles de Judd-Ofelt car c'est une transition entre deux niveaux $J=0$ et $J'=0$. Pourtant, elle est visible dans les cas où la symétrie du site de l'ion n'est pas centrosymétrique, par exemple de type C_{nv} [Reisfeld *et al.*, 1983]. En effet, dans ces conditions, un environnement distordu favorise le mélange des orbitales 4f avec les orbitales 5d : le caractère des orbitales 4f n'est plus pur c'est pour cela que cette transition interdite est néanmoins visible. Elle apporte des informations sur le nombre de site. Cette transition est un singulet : c'est-à-dire que pour un site (et $J=0$), un pic (car $2J+1=1$) est attendu dans les cristaux (en présence de deux sites, deux pics sont ainsi observés...). Dans le verre qui est une structure amorphe, cette dernière est plus désordonnée. La somme des sous-sites peut alors être révélée sous une bande élargie plutôt qu'une raie fine. (S'il y a deux sites, deux bandes sont attendues si les sites sont suffisamment distincts).

* Généralement pour les matrices vitreuses, il s'agit de géométrie de type C_{nv} . (C_{nv} est de basse symétrie et peut ainsi représenter les sites des verres (éclatements maximaux))

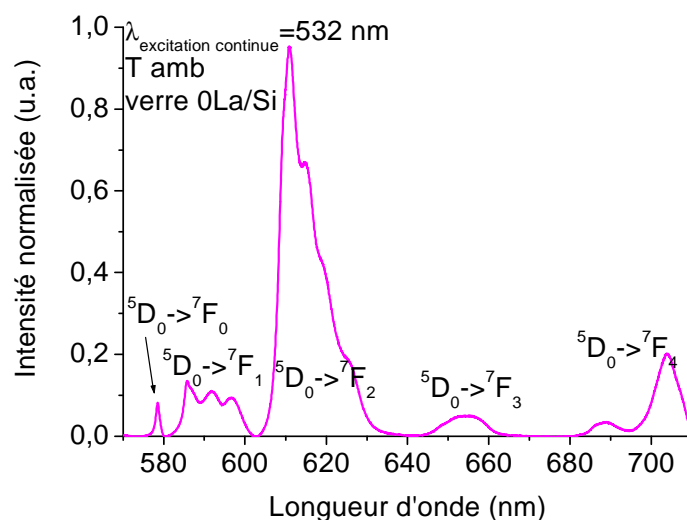


Figure 136. Spectre d'émission de l'ion europium trivalent dans le verre 0La/Si (0,15%mol Eu_2O_3) pour une excitation continue de 532 nm et à température ambiante.

La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (avec $J=1$) entre 590-600 nm, est un triplet (pour un site, trois contributions (car $2J+1=3$)). C'est une transition magnétique dipolaire permise d'après les règles de Judd-Ofelt dont la probabilité, et donc l'intensité, est indépendante des effets de champ cristallin.

La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est un quintuplet (603-640 nm) car $J=2$ et donc $2J+1=5$ sous-niveaux Stark sont attendus. Cette transition est particulièrement sensible à l'environnement, c'est pourquoi elle permet de calculer le paramètre d'asymétrie.

Le **paramètre d'asymétrie R** correspond au ratio d'intensité entre la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. La transition dipolaire électrique vers $^7\text{F}_2$ est une transition hypersensible, en particulier vis-à-vis de la liaison chimique formée entre les ions europium trivalents et leur ligands (dans les cristaux, on parlera plutôt de champ cristallin). L'intensité de cette transition augmente avec la covalence des ligands ou diminue avec la symétrie du site [Oomen *et al.*, 1989].

Les **largeurs à mi-hauteur** (FWHM) des émissions des raies correspondantes aux transitions apportent également des informations sur la distribution des sites. Une plus grande distribution au sein d'un environnement donné (variation de la longueur de liaison...) se traduira par un élargissement de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ par exemple.

I.2. DECLINS DE LUMINESCENCE

Il est aussi possible de mesurer des courbes de **déclins de luminescence** : c'est alors la décroissance du signal qui est enregistrée en fonction du temps pour une longueur d'onde d'émission donnée (souvent le maximum de la transition la plus intense). Les déclins montrent un profil en exponentielle décroissante. Ils peuvent se représenter en échelle

intensité en fonction du temps ou en échelle logarithmique de l'intensité en fonction du temps comme décrit sur la Figure 137.

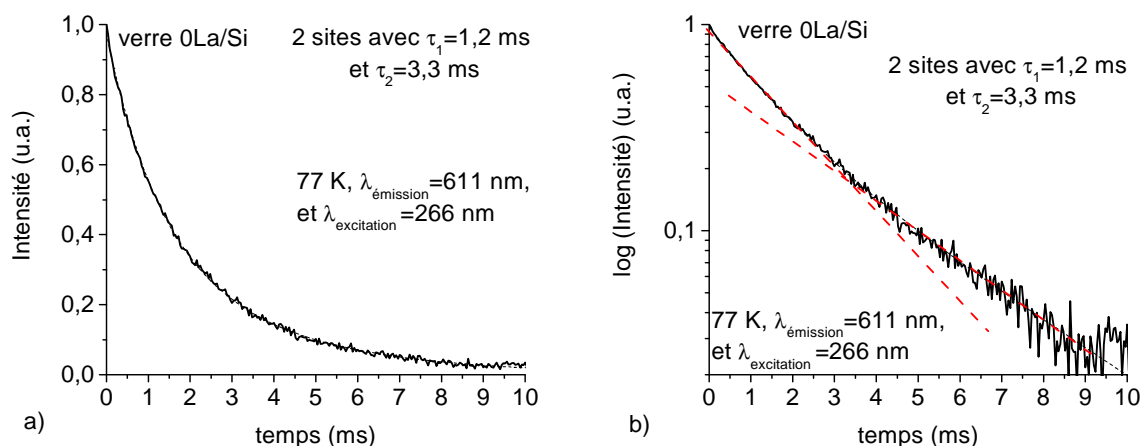


Figure 137. Déclins de luminescence de l'ion europium trivalent pour le verre 0La/Si à 77 K pour une longueur d'onde d'excitation de 266 nm et une longueur d'onde d'émission de 611 nm a) en échelle linéaire et b) en échelle logarithmique

Les temps de vie sont alors ajustés avec une exponentielle de la forme $I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1)$ où $I(t)$ est l'intensité de luminescence au temps t ; et τ_1 , le temps de vie correspondant à la composante du déclin [Zhu *et al.*, 2010]. A partir du nombre d'exponentielle utilisé pour ajuster le déclin, le nombre de sites est alors déduit : en effet, chaque site est caractérisé par un temps de vie. En général, les déclins les plus rapides sont obtenus pour les sites possédant la dégénérescence du champ cristallin la plus large (i.e. la symétrie la plus basse) [Weber *et al.*, 1976]. Cela peut aussi dépendre de la proximité de liaisons avec des fréquences de vibration élevées et d'autres phénomènes (défauts paramagnétiques, concentrations des ions, etc...).

I.3. EFFET DE LA TEMPERATURE

Un autre paramètre important pour la luminescence est la **température** d'acquisition des spectres. Pour avoir un meilleur signal, les spectres peuvent être acquis à 77 K (température de l'azote liquide). En effet, à basse température, seuls les niveaux vibrationnels bas sont peuplés, ainsi l'extinction thermique et le nombre de niveaux vibroniques de départ sont limités et le rendement de luminescence augmente. Les spectres ainsi obtenus sont mieux résolus. Un exemple est donné dans la figure ci-dessous.

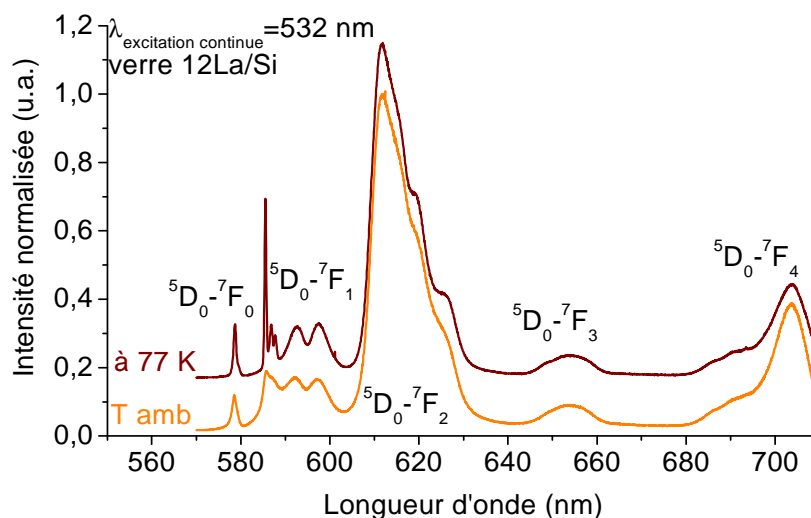


Figure 138. Spectres d'émission pour le verre avec 12% mol La_2O_3 pour une excitation continue de 532 nm à température ambiante et à 77 K

Les principaux paramètres utilisés durant ce chapitre ayant été définis pour exploiter les spectres issus de la luminescence de l'ion europium trivalent, on peut s'interroger sur la validité de l'analogie faite durant ce chapitre entre ion lanthane et ion europium. L'environnement des terres rares sera assimilé à celui de l'euprécium trivalent.

II. ANALOGIE LANTHANE-EUROPÉIUM

II.1. L'ION EUROPIUM III

Dans le cadre de notre étude de luminescence, l'ion europium trivalent a été choisi comme sonde locale. L'ion europium trivalent est une terre rare qui est luminescente, émettant dans le rouge - orangé ($\lambda_{\text{émission}} = 611 \text{ nm}$).

Son état fondamental ^7F est divisé en sept multiplets ($J = 0$ à 6), les premiers niveaux excités ^5D sont divisés en cinq multiplets ($J = 0$ à 4). Son maximum d'émission est vers 611 nm dans les environnements dissymétriques. Cette émission correspond à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Elle est seulement observable quand l'ion europium trivalent est dans un environnement sans centre d'inversion [Peng *et al.*, 2005].

L'euprécium peut être excité avec des longueurs d'onde spécifiques qui correspondent aux transitions 4f-4f, à un transfert de charge (du ligand vers le métal) ou à la matrice hôte. Les propriétés de luminescence dépendent suffisamment de l'environnement de la terre rare pour que l'ion europium trivalent soit couramment utilisé comme une sonde locale.

Afin que l'ion europium trivalent ne provoque lui-même des changements d'environnement et pour pallier entre autres aux effets d'extinction par concentration, nous avons choisi de diluer l'ion europium trivalent au sein du lanthane qui n'a pas d'électron f

pour éviter les interactions entre ions luminescents. L'oxyde de lanthane complète donc la concentration globale en oxyde de terre rare.

On supposera alors que l'ion europium se placera dans les mêmes sites que l'ion lanthane. En effet, ces deux cations appartiennent à la même famille et possèdent des rayons ioniques (Tableau 26) et des coordinences proches (VIII, cubique déformé). Dans des verres borosilicatés complexes mais proches des verres étudiés ici, les ions lanthane et néodyme se trouvent en coordinence VIII [Jollivet *et al.*, 2005], [Jollivet *et al.*, 2007].

Tableau 26. Rayons ioniques en coordinence VIII pour les ions europium, néodyme et lanthane [Shannon, 1976]

terre rare	charge	coordinence	Rayon ionique (Å)
Eu	3	VIII	1,06
Nd	3	VIII	1,11
La	3	VIII	1,16

II.2. DEGRE D'OXYDATION

Dans la famille des terres rares, certaines d'entre elles possèdent deux degrés d'oxydation à l'instar de l'ion europium. L'ion europium peut être divalent ou trivalent. En général, l'ion europium est sous forme trivalente. De plus, les conditions d'élaboration et d'altération des verres sont plutôt oxydantes (respectivement sous O_2 et sous H_2O). Néanmoins, dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier la valence de l'ion europium dans les verres pour également conforter l'analogie ion lanthane- ion europium, l'ion lanthane étant toujours trivalent.

L'ion europium divalent a comme configuration électronique $4f^7$ et son émission provient de la transition $5d \rightarrow {}^8S_{7/2}$ pour une excitation dans l'UV. L'émission de l'europium divalent est attendue dans la gamme 400-450 nm (émission dans le bleu).

Un spectre de luminescence acquis sur un verre montre uniquement le signal de l'ion europium trivalent (émission dans le rouge) pour une excitation à 320 nm dans l'ultra-violet (Figure 139). L'absence d'émission de l'europium divalent confirme son absence dans nos verres. L'europium est uniquement présent sous sa forme trivalente.

Ce résultat est aussi en accord avec des résultats de spectroscopie Mössbauer sur des verres borosilicatés plus complexes [Ollier, 2002].

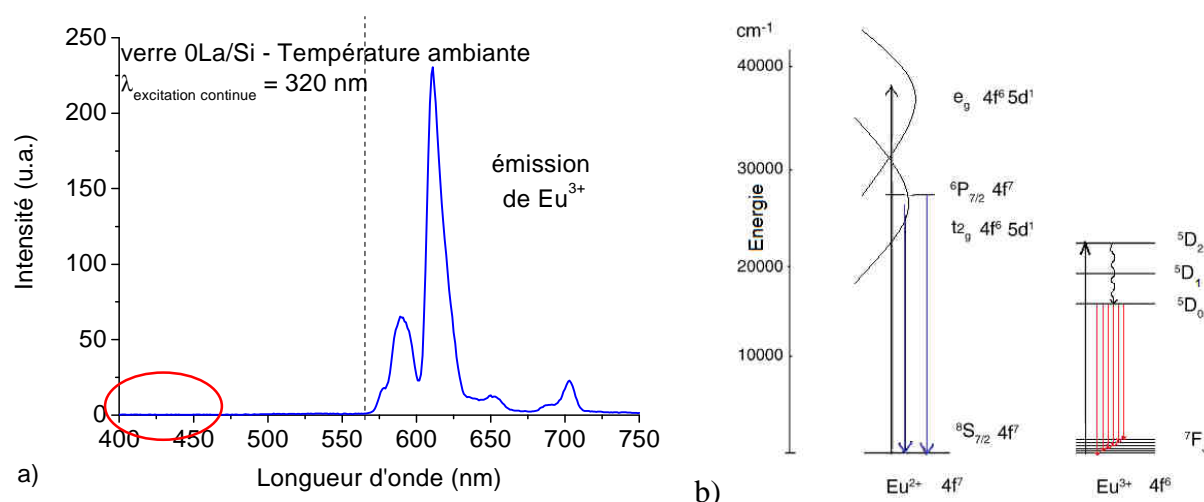


Figure 139. a) Spectre d'émission du verre 0La/Si dopé 0,15% mol Eu_2O_3 pour une excitation continue dans l'ultra-violet (320 nm) et à température ambiante, l'émission de l'euprium divalent est attendue vers 400-450 nm et b) diagramme des niveaux d'énergie pour l'ion europium divalent et trivalent, d'après [Zhang et al., 2010]

L'analogie ion lanthane - ion europium ayant été validée notamment du fait de l'absence d'euprium divalent dans les verres étudiés, nous pouvons discuter de l'influence de la concentration en oxyde de lanthane sur la luminescence de l'ion europium trivalent.

III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN LANTHANE SUR LA LUMINESCENCE DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT

L'euprium étant bien sous forme trivalente au sein des différentes compositions de verres, la Figure 140 présente les transitions sur lesquelles nous travaillerons.

Dans un premier temps, l'effet de la concentration en oxyde de terre rare sur l'environnement de l'ion europium III a été déterminé sur la série en teneur croissante en oxyde de lanthane (teneur fixe en europium). Pour cela, les spectres acquis en fluorescence continue ont été comparés. Les spectres d'émission de l'ion europium trivalent dans les verres borosilicatés sont présentés dans la Figure 140. L'excitation est réalisée à 532 nm à température ambiante.

Les spectres conservent tous la même allure globale, il n'y a donc pas de variations drastiques d'environnement lorsque la teneur en terre rare est plus importante. Globalement, toutes les transitions sont légèrement élargies (plus visible sur la transition la plus intense $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$) lorsque le pourcentage en oxyde de lanthane augmente. Les spectres peuvent néanmoins être observés plus finement.

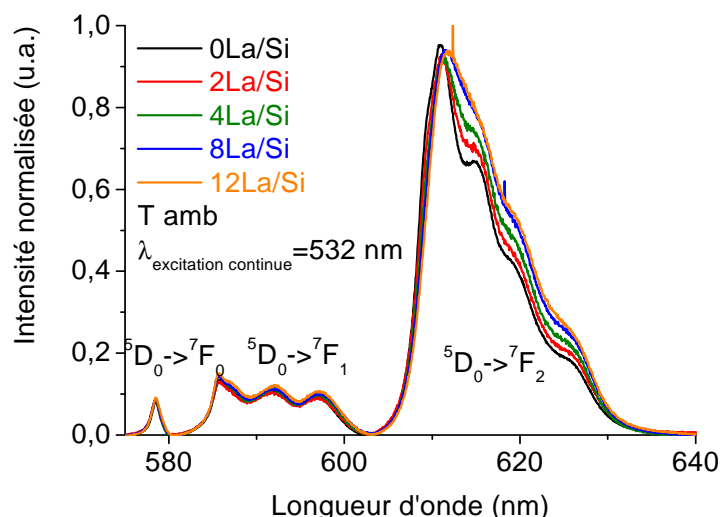


Figure 140. Spectres d'émission de l'ion europium trivalent dans les verres avec des pourcentages croissants en oxyde de lanthane (et une teneur constante de 0,15% mol Eu_2O_3) pour une excitation continue à 532 nm et à température ambiante.

III.1. EVOLUTION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR DES TRANSITIONS $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$

Un élargissement de la largeur à mi-hauteur de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ lorsque la teneur en terre rare augmente montre alors que l'environnement global est légèrement plus distribué; il y a un éventail de sites plus important avec des variations continues de petites distances ou de dissymétrie (Figure 141).

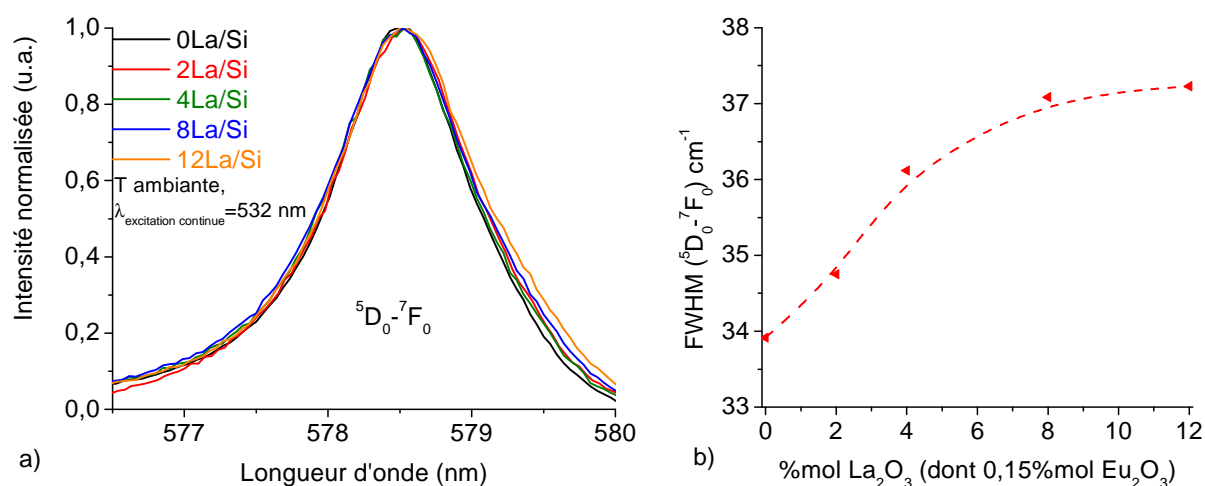


Figure 141. a) Spectres d'émission de l'ion europium trivalent dans les verres en pourcentage croissant en lanthane (et une teneur constante de 0,15% mol Eu_2O_3) pour une excitation continue à 532 nm et à température ambiante – zoom sur la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ / b) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ en fonction des pourcentages en oxyde de lanthane - Les pointillés servent de guide visuel

Il y a ainsi une augmentation de la distribution des sites. L'ion europium trivalent reste dans un nombre d'environnement limité car il n'y a pas de changements brutaux de la largeur à mi-hauteur.

III.2. EVOLUTION DU PARAMETRE D'ASYMETRIE

En outre, le paramètre d'asymétrie (Tableau 27) évolue lui aussi très légèrement. Pour les verres sains, celui-ci est compris aux environs de $6,9 \pm 0,3$. Pour comparaison, ce paramètre est compris entre 3 et 4,2 pour des verres de type $x\text{Na}_2\text{O} - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{SiO}_2$ [Gatterer *et al.*, 1997] et de 3 pour des verres borosilicatés complexes [Ollier *et al.*, 2001], [Mohapatra *et al.*, 2010], ce qui signifie que l'environnement de l'euporium est plutôt distordu (moins symétrique) dans les compositions étudiées ici.

Tableau 27. Rapport d'asymétrie dans les verres ($\lambda_{\text{excitation continue}} = 532 \text{ nm}$)

Verres sains	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si
R	6,8	7,3	6,6	6,9	6,7

III.3. DETERMINATION DU NOMBRE DE SITES DISTINCTS

III.3.a. En fluorescence continue

La transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ sur la Figure 141 n'apparaît pas comme parfaitement symétrique, ce qui laisse supposer l'existence de plus d'un site pour l'ion europium trivalent. Pour valider cette hypothèse, la fluorescence à 77 K est alors employée afin d'obtenir une meilleure résolution du spectre. Un spectre représentatif des verres étudiés est présenté en Figure 142.

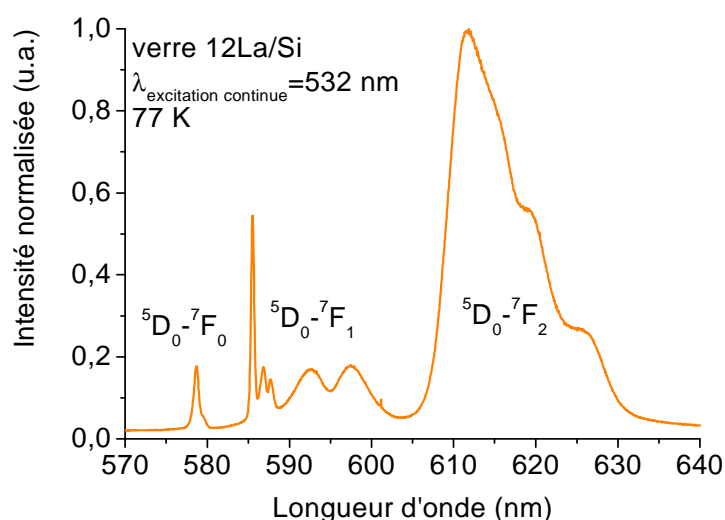


Figure 142. Spectre d'émission pour le verre avec 12% mol La_2O_3 pour une excitation continue de 532 nm à 77 K

Conformément à ce qui était suspecté, il apparaît plus clairement ici un épaulement un peu plus marqué vers 580 nm sur la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ qui traduit l'existence d'au moins deux types d'environnement dans des proportions différentes. Ceci est par ailleurs confirmé par la présence de plus de trois bandes au niveau de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Cette dernière étant un triplet pour un monosite, l'existence de plus de trois bandes induit également la présence d'au moins deux types d'environnement distincts (deux triplets).

III.3.b. Déclins de luminescence

Ces données peuvent également être corrélées à des mesures de déclin de luminescence de l'ion europium trivalent acquises à 77 K et présentées en Figure 143. Les courbes de déclin montrent la présence de deux exponentielles pour tous les échantillons. Les temps de vie ont alors été ajustés avec une double exponentielle de la forme $I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2)$ où $I(t)$ est l'intensité de luminescence au temps t ; et τ_1 et τ_2 , les temps de vie correspondant aux deux composantes du déclin [Zhu *et al.*, 2010].

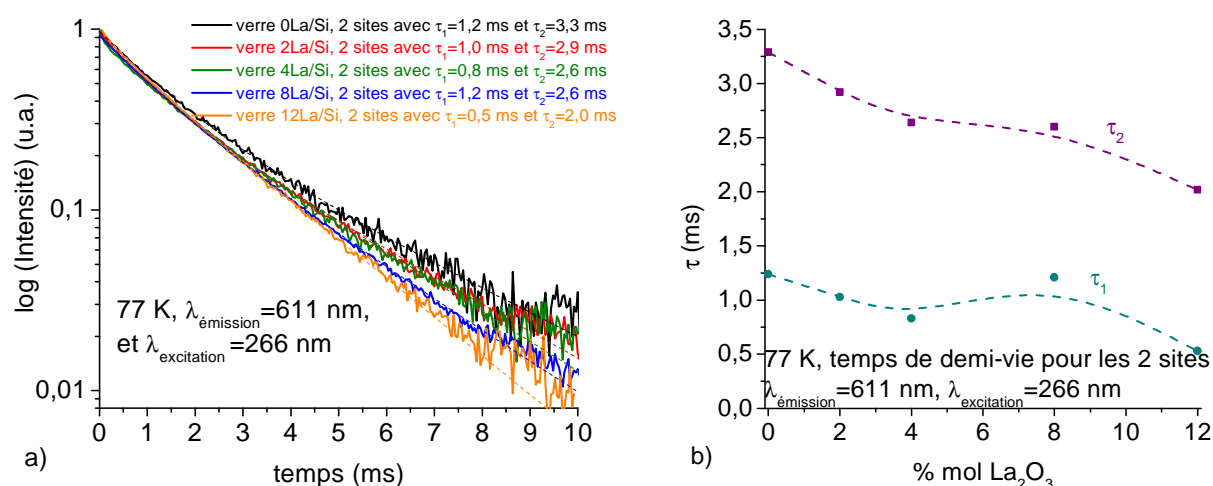


Figure 143. a) Déclins de luminescence de l'ion europium trivalent pour les verres en pourcentage croissant en lanthane à 77 K pour une longueur d'onde d'excitation de 266 nm et une longueur d'onde d'émission de 611 nm / b) Comparaison des temps de demi-vie (77 K) pour les deux sites en fonction du pourcentage de lanthane - Les pointillés servent de guide visuel

Les deux temps de vie diminuent légèrement avec la concentration en oxyde de lanthane. Pour le premier temps de vie, les valeurs sont d'environ $0,9 \text{ ms} \pm 0,3$ alors que pour le second, elles sont de $2,7 \text{ ms} \pm 0,5$.

III.3.c. Conclusion sur le nombre de sites

La présence d'au moins deux types de sites différents est mise en évidence par l'utilisation de la fluorescence à 77 K et la mesure des déclin de luminescence. Les sites ne

semblent pas changer brutalement en fonction de la concentration en oxyde de lanthane mais plutôt de façon continue et linéaire.

IV. DETERMINATION DES ENVIRONNEMENTS DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT

IV.1. ENVIRONNEMENTS DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT AU SEIN DES VERRES BOROSILICATES SAINS

L'existence de deux types de distributions de sites distincts étant confirmée par la fluorescence continue à 77 K et les déclin de luminescence, une analyse fine de l'environnement de l'ion europium trivalent peut être réalisée en utilisant la fluorescence sélective par affinement de raies (Fluorescence Line - Narrowing ou FLN). Cette technique permet d'exciter sélectivement, c'est-à-dire avec une raie laser monochromatique ayant une très faible largeur, les différents sous-niveaux. Dans les matrices vitreuses, comme le système amorphe n'est pas bien structuré, le niveau d'énergie est en fait un niveau moyen : plusieurs niveaux, correspondants à une distribution du site pour cette même transition, se répartissent autour d'une position (celle observée dans le cristal, un seul site). Afin d'affiner les raies, les différents ions europium trivalents sont alors excités sélectivement, c'est-à-dire que la largeur à mi-hauteur du laser est très fine et qu'elle n'excite qu'un seul sous-niveau : une seule gaussienne contenue dans la bande caractéristique d'un environnement (en rouge sur la Figure 144).

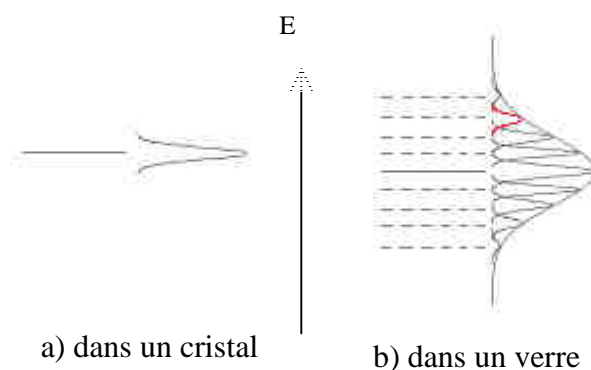


Figure 144. Position d'équilibre d'un niveau d'énergie a) dans un cristal, b) dans un verre: plusieurs niveaux légèrement distordus oscillent autour du niveau observé dans un cristal

La fluorescence en excitation sélective a souvent été utilisée dans les verres d'oxydes silicatés [Brecher *et al.*, 1976], [Todoroki *et al.*, 1992], [Lochhead *et al.*, 1995], [Costa *et al.*, 1996], [Nogami *et al.*, 2000], [Yu *et al.*, 2007], boratés [Todoroki *et al.*, 1992], [Bettinelli *et al.*, 1996], [Fujita *et al.*, 1997], [Lavín *et al.*, 2003] et borosilicatés [Pucker *et al.*, 1996], [You *et al.*, 2005], [Thévenet *et al.*, 2005]. Classiquement, l'excitation est réalisée au niveau de la transition 5D_0 - 7F_0 . Dans notre cas, dans un premier temps, tous les verres sains

ont été excités sélectivement via cette transition. Pour les verres altérés excités dans cette bande d'absorption, aucun signal n'a pu être détecté. Après vérification en excitation continue, les verres altérés possèdent bien une émission de l'ion europium trivalent. Dans le cas de l'excitation sélective, l'excitation se fait sous forme de pulse (contrairement à l'excitation continue), de ce fait, si la bande d'absorption où l'on excite absorbe peu, le signal est très faible. Par ailleurs, l'hydratation des verres altérés peut également mener à une extinction importante liée à la présence de groupements hydroxyles [Monteil *et al.*, 2004]. Pour pallier ceci, nous avons choisi d'exciter une autre bande où l'absorption est plus importante : le niveau 5D_2 . Le spectre d'excitation montrant les différentes bandes d'absorption est représenté par la Figure 145. Le niveau 5D_2 (vers 464 nm) montre une absorption beaucoup plus importante que le niveau 5D_0 (vers 578 nm).

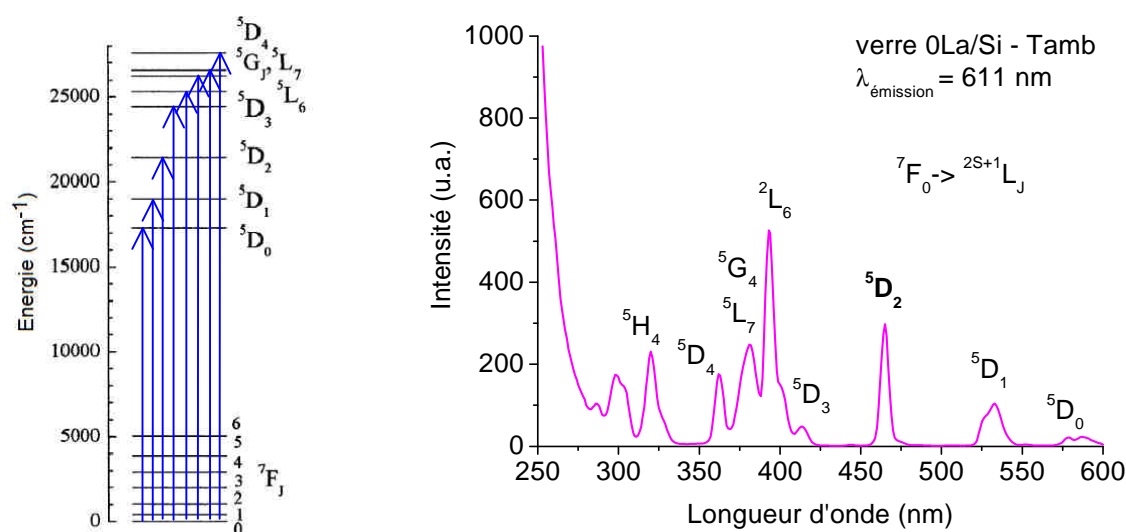


Figure 145. Raies d'absorption et spectre d'excitation de l'ion europium trivalent dans le verre 0La/Si pour une longueur d'onde d'émission de 611 nm et à température ambiante

IV.1.a. Le phénomène d'excitation sélective

L'excitation dans le niveau 5D_2 permet de réaliser de la fluorescence en excitation sélective : en effet, un changement des spectres d'émission est observé en fonction de la longueur d'onde d'excitation. L'allure des spectres est clairement modifiée suivant la longueur d'onde d'excitation, c'est notamment particulièrement visible sur la transition 5D_0 - 7F_2 (Figure 146). Néanmoins cette transition comporte cinq composantes par sites tandis que la transition 5D_0 - 7F_1 en compte seulement trois par site. Dans ce dernier cas, il est plus aisé de déterminer les positions des sous-niveaux Stark, c'est pour cela que tout le travail qui suit portera sur cette transition.

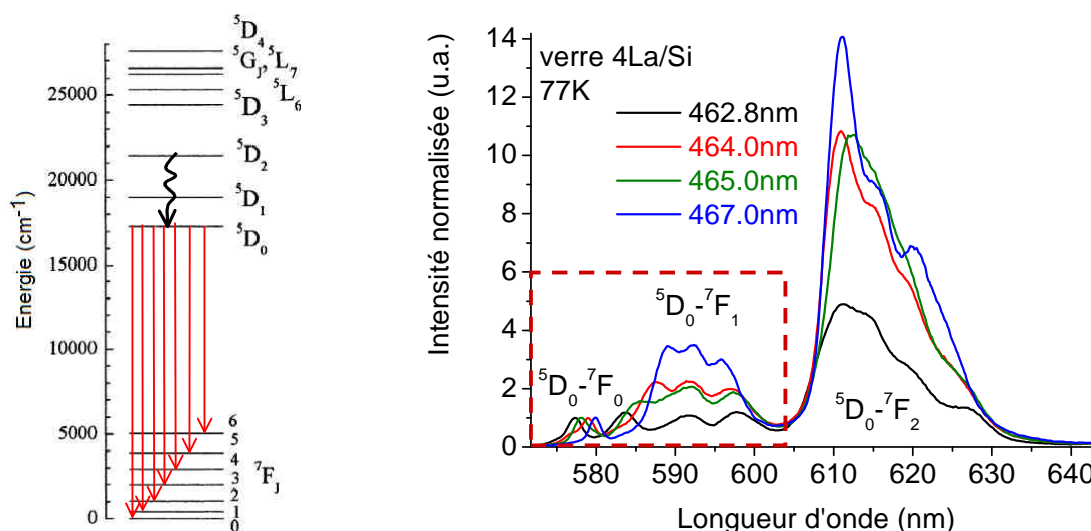


Figure 146. Spectres d'émission ${}^5D_0-{}^7F_J$ ($J=0, 1, 2$) dans le verre 4La/Si à 77 K sous différentes excitations sélectives dans le niveau 5D_2 . La zone de pointillés rouges correspond à la zone d'étude pour les déconvolutions en excitation sélective

IV.1.b. Vérification de l'absence d'émission entre les niveaux 5D_2 et 7F_0

Le niveau 5D_2 est un niveau à plus haute énergie (au-dessus des niveaux 5D_1 et 5D_0) qui pourrait émettre. Dans un premier temps, il a été vérifié l'absence d'émission entre les niveaux 5D_2 et 7F_0 (Figure 147). Une émission observée correspond en fait à celle du niveau ${}^5D_0-{}^7F_J$, le transfert entre le niveau ${}^5D_2-{}^5D_0$ doit alors être non - radiatif (sans émission). L'émission de niveaux excités au-dessus du niveau 5D_0 comme les niveaux ${}^5D_{1,2}$ peut ne pas être observée du fait de la présence de phonons de haute énergie couplés avec les ions europium trivalent dans le verre étudié. Ces relaxations non-radiatives assistées par multiphonons proches des niveaux d'énergie suivent alors la cascade ${}^5D_2 \rightarrow {}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ et les déclins radiatifs résultent seulement du niveau d'énergie 5D_0 [Annapurna *et al.*, 2005]. Tous les niveaux 5D_J sont peuplés par des transitions non-radiatives dues aux phonons (quand on excite en haute énergie), de plus, les transitions non-radiatives des états 5D_J vers 5D_0 sont si rapides que nous n'observons que l'émission du niveau 5D_0 vers les multiplets 7F [Bettinelli *et al.*, 1996].

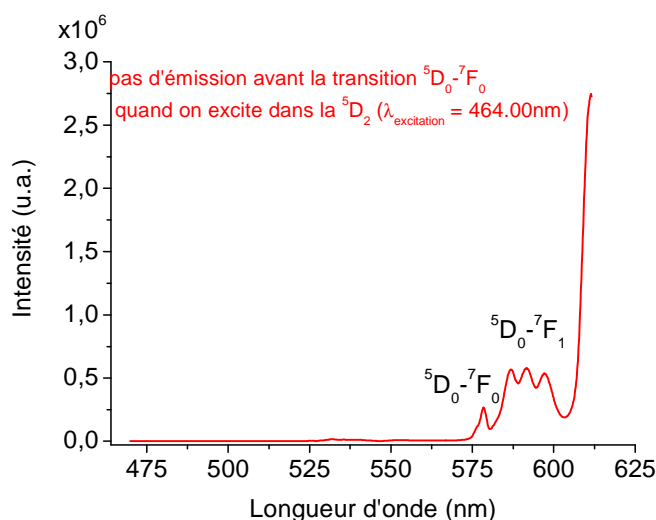


Figure 147. Spectre d'émission de l'ion europium trivalent pour le verre 4La/Si à 77 K et pour une excitation sélective de 464 nm

L'excitation au niveau 5D_2 semble alors donner la même émission qu'une excitation dans le niveau 5D_0 car il n'y a pas d'émission intermédiaire significative.

IV.1.c. Comparaisons suivant le niveau excité (5D_0 ou 5D_2)

Par la suite, différentes excitations sélectives dans le niveau 5D_2 ont été réalisées puis comparées à celles acquises dans le niveau 5D_0 . Un exemple est montré sur la Figure 148 :

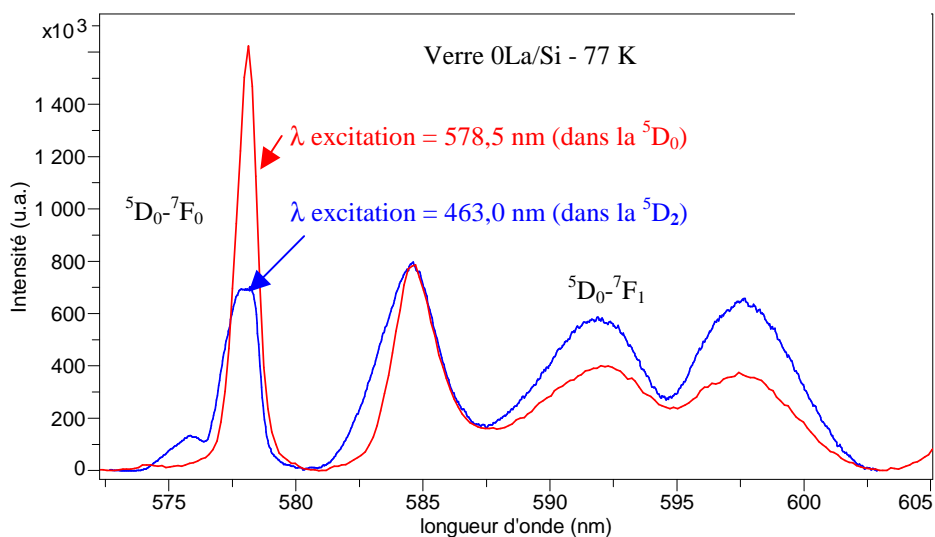


Figure 148. Spectres d'excitation sélective normalisés pour le verre 0La/Si à 77 K excité dans le niveau 5D_0 (à 578,5 nm) et dans le niveau 5D_2 (à 463,0 nm)

Le spectre en rouge représente l'excitation dans le niveau 5D_0 , la raie laser est d'ailleurs visible à cette longueur d'onde (578,5 nm). Le spectre en bleu correspond à une excitation dans le niveau 5D_2 à 463,0 nm (d'où l'absence de raie laser). Les deux spectres

possèdent les mêmes positions des contributions de la transition $^5D_0-^7F_1$, or par la suite, seules les positions des différentes contributions sont capitales (pas les intensités, ni les largeurs à mi-hauteur). L'excitation dans le niveau 5D_2 est alors équivalente à celle dans le niveau 5D_0 . Un élargissement des raies est observé pour le spectre acquis pour une excitation dans le niveau 5D_2 , ceci est en partie dû à la présence de deux bandes plus larges que la raie laser visible dans le niveau 5D_0 . L'excitation est donc un peu moins sélective car une plus grande variété de site est alors sondée pour une même longueur d'onde. Néanmoins, l'excitation du niveau 5D_2 permet d'accéder à une information supplémentaire : la transition $^5D_0-^7F_0$. Dans ce cas deux bandes sont clairement visibles, ce qui confirme alors la présence d'au moins deux sites suffisamment distincts pour l'ion europium trivalent. Un site semble majoritaire vis-à-vis de l'autre.

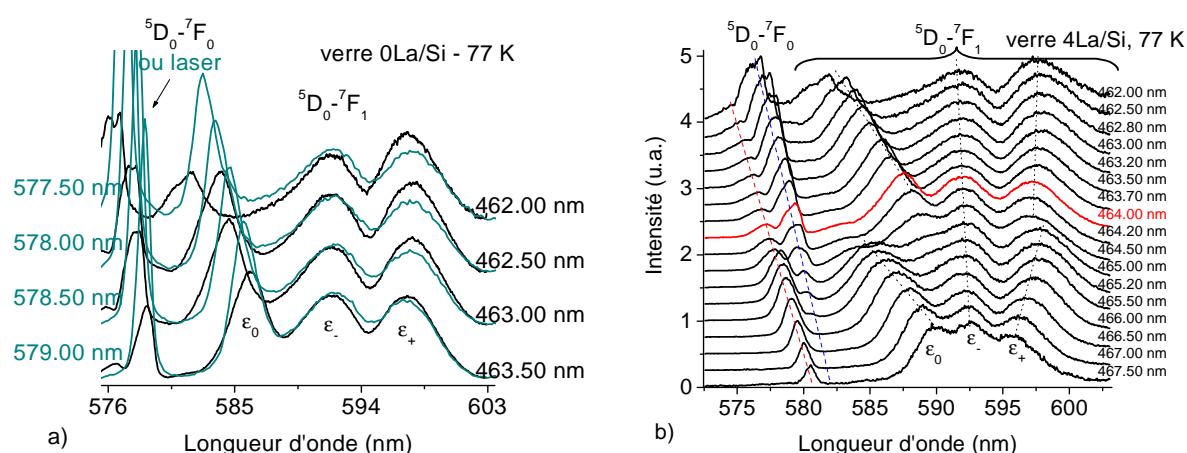


Figure 149. a) Spectres d'émission de l'ion europium trivalent ($^5D_0-^7F_{0,1}$) pour des excitations sélectives dans le niveau 5D_0 (laser) ou dans le niveau 5D_2 pour le verre 0La/Si à 77 K et b) Spectres d'émission de l'ion europium trivalent ($^5D_0-^7F_{0,1}$) pour des excitations sélectives dans le niveau 5D_2 pour le verre 4La/Si à 77 K

IV.1.d. Identification et évolution des sous-niveaux Stark

La Figure 149 montre très clairement le décalage du sous-niveau Stark le plus haut en énergie (plus petite longueur d'onde d'émission) de la transition $^5D_0-^7F_1$ (dénommé ϵ_0). C'est ce sous-niveau qui est le plus sensible au champ du ligand, il se décale vers les plus grandes longueurs d'onde pour des excitations plus faibles en énergie (longueurs d'onde d'excitation plus grandes). Les trois composantes Stark sont larges et dissymétriques (particulièrement visible pour ϵ_-) et compte tenu des considérations précédentes (fluorescence continue à 77 K et déclin de luminescence), la présence d'au moins deux sites est indéniable.

Par ailleurs, la présence de la transition $^5D_0-^7F_0$ ainsi que l'existence d'au moins trois bandes au niveau de la transition $^5D_0-^7F_1$ induit que la symétrie de l'environnement local de l'ion europium trivalent peut être C_{2v} , C_2 , C_s ou C_1 [Tanaka *et al.*, 1994]. Comme le montre la Figure 150, les déconvolutions de la transition $^5D_0-^7F_1$ ne peuvent être réalisées qu'avec six

composantes gaussiennes correspondant à deux triplets. Les deux sites seront par la suite nommés site I et site II. Les deux triplets de gaussiennes sont distingués grâce aux largeurs à mi-hauteur [Ollier, 2002]. En effet, même au niveau de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, les deux bandes visibles possèdent une largeur à mi-hauteur distinctes que l'on peut ainsi associer respectivement aux gaussiennes utilisées pour la déconvolution de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

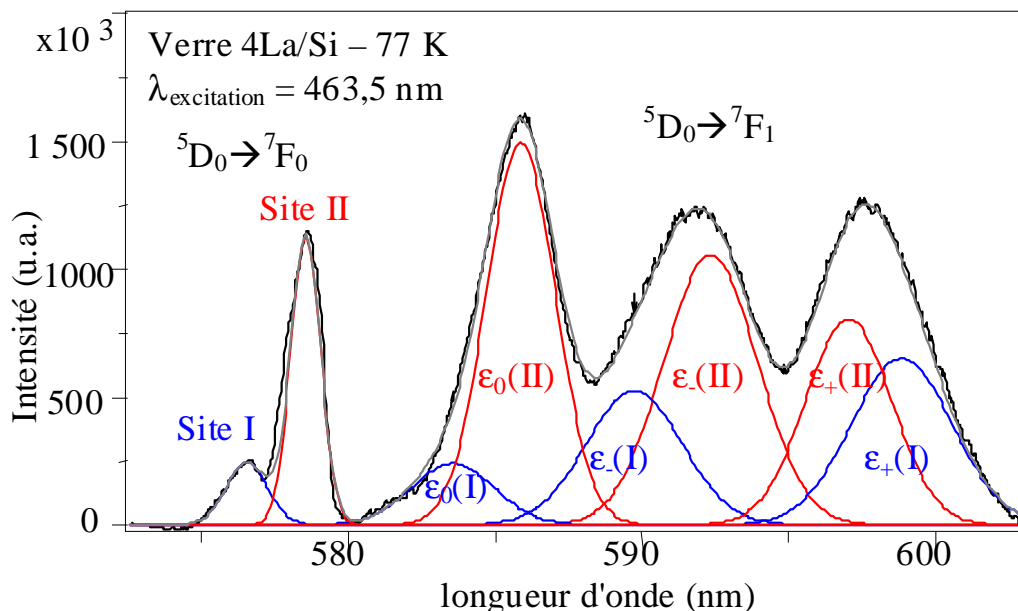


Figure 150. Déconvolution de l'émission de l'ion europium trivalent par la transition 5D_0 - $^7F_{0,1}$ du verre 4La/Si à 77 K pour une excitation sélective à 463,5 nm

Pour chaque échantillon, tous les spectres d'émission en excitation sélective ont été déconvolués à l'aide de six composantes. L'évolution des sous-niveaux Stark de la transition 5D_0 - 7F_1 en fonction de l'énergie du niveau 5D_0 peut être tracée (Figure 151). Les composantes Stark du niveau 7F_1 sont souvent nommées ϵ_0 , ϵ_- et ϵ_+ en écart d'énergie croissante entre le niveau 5D_0 et le niveau 7F_1 . La composante ϵ_0 de plus petite énergie possède une large distribution électronique suivant l'axe z tandis que les deux autres composantes ϵ_- et ϵ_+ correspondent à la distribution électronique suivant le plan x-y [Nogami *et al.*, 2000]. Dans ces conditions, il est possible de calculer les paramètres du champ cristallin du second ordre B_{20} et B_{22} .

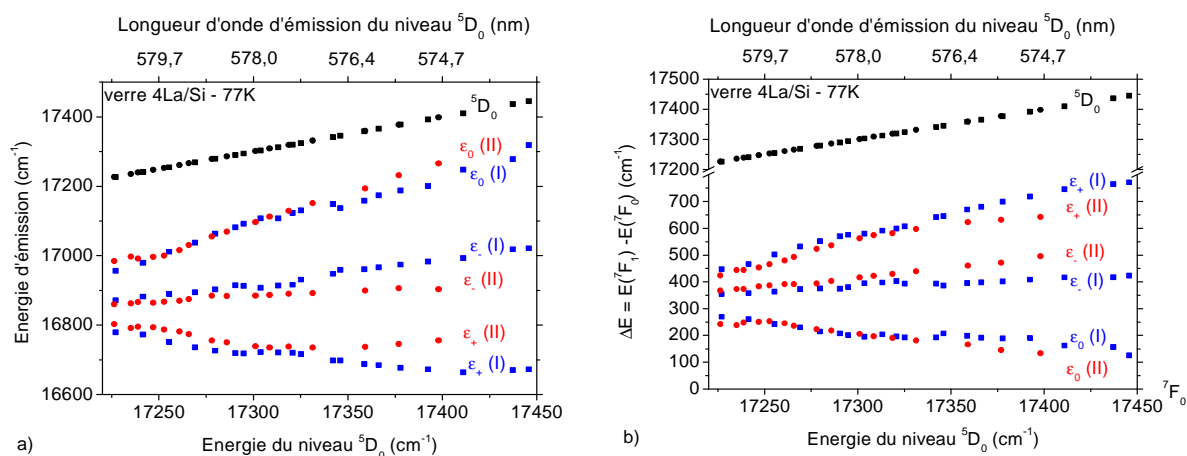


Figure 151. a) Diagramme d'énergie des niveaux 7F_0 , 7F_1 et 5D_0 b) Evolution des sous-niveaux Stark de la transition ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (le niveau 7F_0 est positionné à 0 cm^{-1}) de l'ion europium dans le verre 4La/Si à 77 K pour des excitations sélectives dans le niveau 5D_2 .

IV.1.e. Calculs des paramètres du champ cristallin

En indiquant les positions précises de chaque composante de la transition 5D_0 - 7F_0 , il est possible de calculer les paramètres du champ cristallin B_{20} et B_{22} . Pour cela, la symétrie C_{2v} (orthorhombique) a été choisie car c'est la plus grande symétrie qui permet un éclatement total des niveaux 7F_1 et 7F_2 et c'est la plus petite symétrie pour laquelle les calculs de champ cristallin peuvent être effectués 'simplement' [Brecher *et al.*, 1976]. Les paramètres B_{20} et B_{22} constituent les parties réelles des paramètres du champ cristallin dans l'Hamiltonien suivant pour un système orthorhombique ou de symétrie plus élevée [Lavín *et al.*, 2001] :

$$H_{\text{champ cristallin}} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) = B_{20} C_0^{(2)} + B_{22} (C_{-2}^{(2)} + C_2^{(2)}) \quad \dagger \text{ Avec C : harmoniques sphériques}$$

Cet Hamiltonien correspond à la somme de produits de paramètres de champ du ligand B_q^k et d'harmoniques sphériques $C_q^{(k)}$. Il est à noter que le 'J mixing' est négligé. Le 'J mixing' correspond au mélange des états électroniques des composantes MJ avec différentes valeurs de J par le champ cristallin. Le 'J mixing' est souvent négligé dans les études du champ cristallin des niveaux d'énergie de l'ion europium trivalent car l'écart d'énergie entre l'état fondamental 7F_J et le premier état excité 5D_0 est important (environ $12\,000 \text{ cm}^{-1}$) [Lochhead *et al.*, 1995]. De ce fait, les seuls paramètres du champ du ligand pris en compte sont ceux de rang $k=2$. Les équations nécessaires pour aboutir aux paramètres B_{20} et B_{22} sont données par Pucker *et al.* [Pucker *et al.*, 1996] et résultent de la diagonalisation de l'Hamiltonien $H_{\text{champ cristallin}}$:

[†] Les paramètres de champ de ligands peuvent s'écrire indifféremment sous la forme B_q^k ou sous la forme B_{kq} .

$$E(\varepsilon_0) = E(^7F_1) + \frac{B_{20}}{5}$$

$$E(\varepsilon_+) = E(^7F_1) - \frac{(B_{20} + \sqrt{6}B_{22})}{10}$$

$$E(\varepsilon_-) = E(^7F_1) - \frac{(B_{20} - \sqrt{6}B_{22})}{10}$$

$E(^7F_1)$ correspond au barycentre du multiplet 7F_1 . Il est défini de manière empirique sur les graphiques expérimentaux. L'évolution des paramètres du second ordre du champ cristallin en fonction de l'énergie du niveau 5D_0 pour le verre 4La/Si à 77 K est présentée en Figure 152. Ces paramètres B_{20} et B_{22} , pour les deux sites, évoluent de façon linéaire et augmentent avec l'énergie d'excitation. Cette évolution traduit le fait que les atomes d'oxygène de coordination sont très proches de l'ion europium trivalent, cette étroite liaison permet moins de variation dans la position des oxygènes (et par extension, laisse moins de liberté à la seconde et troisième couche de coordination) [Belliveau *et al.*, 1989], [You *et al.*, 2004].

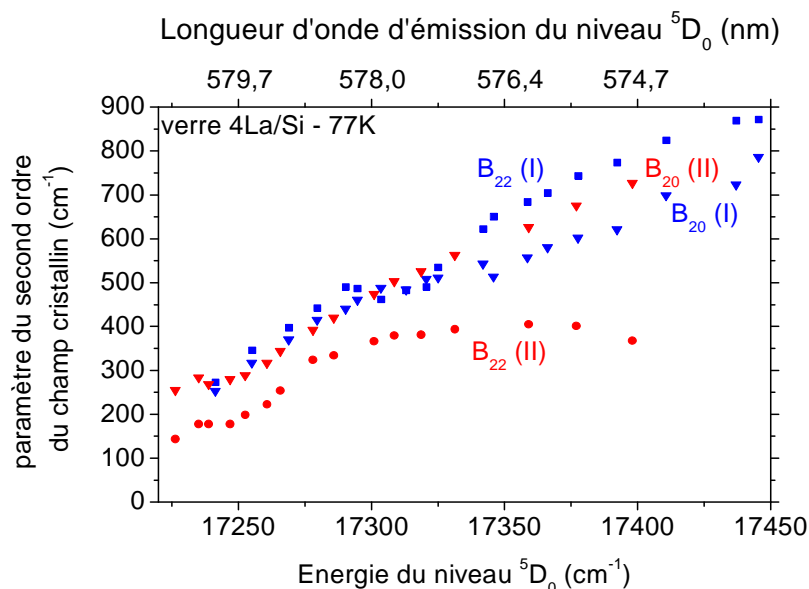


Figure 152. Evolution des paramètres du champ cristallin du second ordre B_{20} et B_{22} pour les deux types de sites en fonction de l'énergie du niveau 5D_0 pour le verre 4La/Si à 77 K

Un autre paramètre de champ cristallin, B_2 , a été défini par Pucker, afin de pouvoir comparer ses données à celles de la littérature. Il s'exprime sous la forme suivante (en cm^{-1}) [Pucker *et al.*, 1996] :

$$B_2 = \sqrt{(B_{20})^2 + 2(B_{22})^2}$$

Le paramètre de champ cristallin B_2 est tracé en fonction de l'énergie du niveau 5D_0 sur la Figure 153.

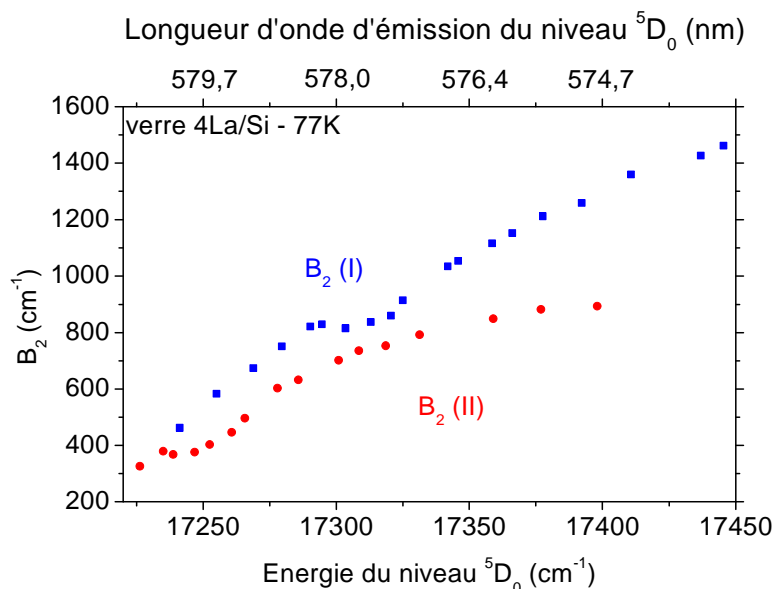


Figure 153. Evolution du paramètre B_2 en fonction de l'énergie du niveau 5D_0 pour les deux sites du verre 4La/Si à 77 K

Tous les verres de la série xLa (x=0, 2, 4, 8, 12) présentent une évolution similaire du paramètre B_2 en fonction de l'énergie du niveau 5D_0 . La fluorescence en excitation sélective confirme alors que la nature des environnements de l'ion europium trivalent évolue peu suivant la concentration en terres rares introduite, deux types de sites sont à chaque fois clairement distinguables.

IV.2. COMPARAISON DES ENVIRONNEMENTS DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT A UNE REFERENCE VITREUSE SILICATEE

Pour essayer d'identifier les deux types d'environnement observés dans les verres, une référence silicatée a été synthétisée. En effet, la silice est le constituant majoritaire dans nos verres (de 48 à 60% mol SiO_2). Cette référence est de composition molaire 69,4 SiO_2 - 22,2 Na_2O - 8,0 CaO - 0,4 Eu_2O_3 .

IV.2.a. Excitation continue

Dans un premier temps, les spectres d'émission continue ont été acquis à température ambiante et à 77 K pour une excitation à 532 nm. Ceux-ci se montrent relativement semblables à ceux obtenus pour les verres borosilicatés étudiés. A 77 K, deux sites sont clairement visibles et possèdent la même allure que dans nos verres, à savoir, en particulier pour la transition 5D_0 - 7F_1 , trois bandes et des pics fins (Figure 154).

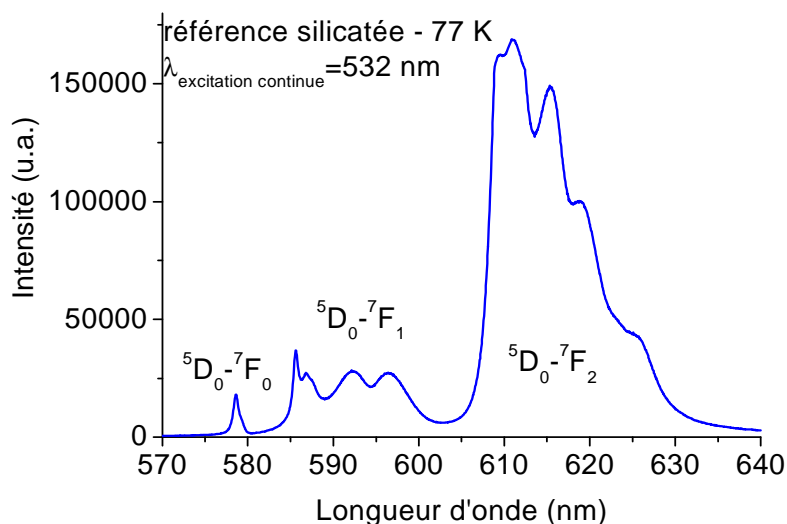


Figure 154. Spectre d'émission de l'ion europium trivalent dans la référence vitreuse silicatée à 77 K pour une excitation continue à 532 nm

IV.2.b. Excitation sélective

L'excitation sélective est alors réalisée dans les mêmes conditions que pour nos verres. Le traitement précédemment réalisé a été appliqué sur cette référence. L'évolution du paramètre B_2 obtenu pour cette référence en fonction de l'énergie d'émission du niveau $5D_0-7F_0$ est présentée dans la figure suivante.

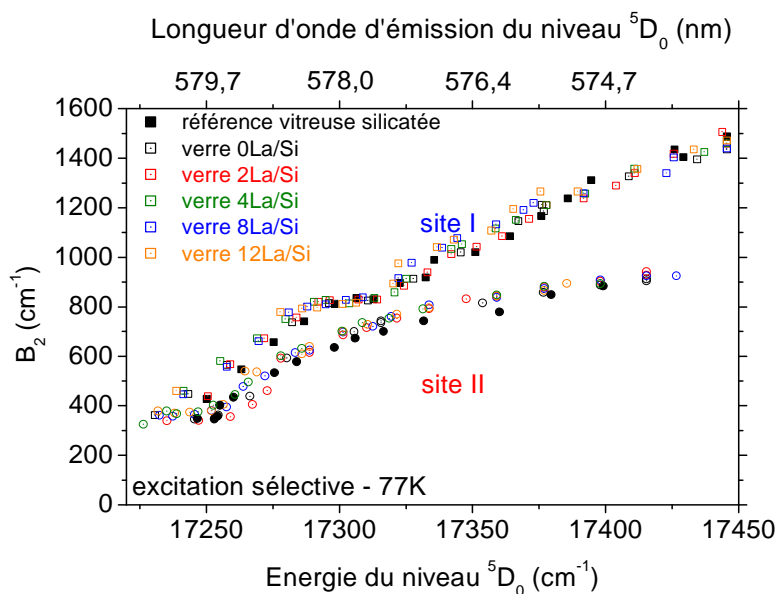


Figure 155. Evolution du paramètre B_2 en fonction de l'énergie d'émission $5D_0-7F_0$ pour la référence silicatée (■,●) et tous les verres sains de la série en pourcentage croissant en lanthane à 77 K (ronds et carrés vides)

Ce paramètre est alors comparé à tous nos échantillons de verres sains et permet alors d'identifier clairement l'existence d'au moins deux types principaux de sites silicatés (suffisamment distincts) au sein de nos verres borosilicatés. Aux vues des émissions de la transition $^5D_0-^7F_0$, le site II semble être néanmoins majoritaire par rapport au site I pour une longueur d'onde d'excitation de 464,0 nm (où l'absorption est maximale).

IV.2.c. *Discussion*

Dans la littérature, la nature des environnements est dépendante de la composition chimique du verre. Pucker *et al.* [Pucker *et al.*, 1996], par exemple, montrent l'existence de deux sites pour l'ion europium trivalent au sein d'un verre borosilicaté : l'un plutôt boraté, l'autre plutôt silicaté, mais on remarquera que leur composition (0,01Eu₂O₃ 0,99(25Na₂O-50B₂O₃-25SiO₂)) est très éloignée de celle étudiée ici : les ratios $K=SiO_2/B_2O_3$ et $R=Na_2O/B_2O_3$ sont de 1/2 (pour les verres caractérisés ici, ils sont respectivement aux environs 3 et 1). De plus, nous ne nous situons pas dans le même type de réseau borosilicaté si l'on se réfère au modèle de Dell et Bray [Yun et Bray, 1978], [Xiao, 1981], [Dell *et al.*, 1983]. En outre, l'environnement de l'ion lanthane a aussi été sondé sur des verres nucléaires complexes (mais plus proches de nos verres que ceux de Pucker [Pucker *et al.*, 1996]) et montre l'existence d'un environnement moyen silicaté par EXAFS (les atomes de bore sont quasiment invisibles avec cette technique) [Jollivet *et al.*, 2007] et de deux types de sites dont l'un a pu être clairement identifié par fluorescence, il s'agit aussi d'un environnement silicaté [Ollier *et al.*, 2001]. L'existence éventuelle d'un environnement boraté au sein des verres étudiés ici sera rediscutée ultérieurement.

V. EVOLUTION DES ENVIRONNEMENTS DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT AU SEIN DES VERRES ALTERES

Pour étudier l'environnement local de l'ion europium trivalent après altération, il est nécessaire d'obtenir des échantillons de verres entièrement altérés, c'est-à-dire qui ne possèdent plus d'éléments traceurs à l'instar des ions sodium (ou des atomes de bore), sous peine de sonder encore le verre résiduel, la fluorescence n'étant pas une sonde de surface. Afin d'obtenir des verres entièrement altérés en mode statique (et sans renouvellement de solution), il a été choisi d'altérer un verre avec une granulométrie petite (5-10 µm). Tous les verres de la série au lanthane (excepté 12La/Si) ont effectivement été altérés à 100% à pH7 et à pH9,5. L'absence d'altération à cœur pour le verre 12La/Si se détecte néanmoins sur les spectres de luminescence. Par exemple, à température ambiante, sur le verre sain, un petit « épaulement » est distingué au niveau de la transition $^5D_0-^7F_1$, vers 585,50 nm (cerclé de rouge sur la Figure 156). Cette caractéristique se retrouve uniquement sur les échantillons non entièrement altérés, donc ceux issus du verre 12La/Si.

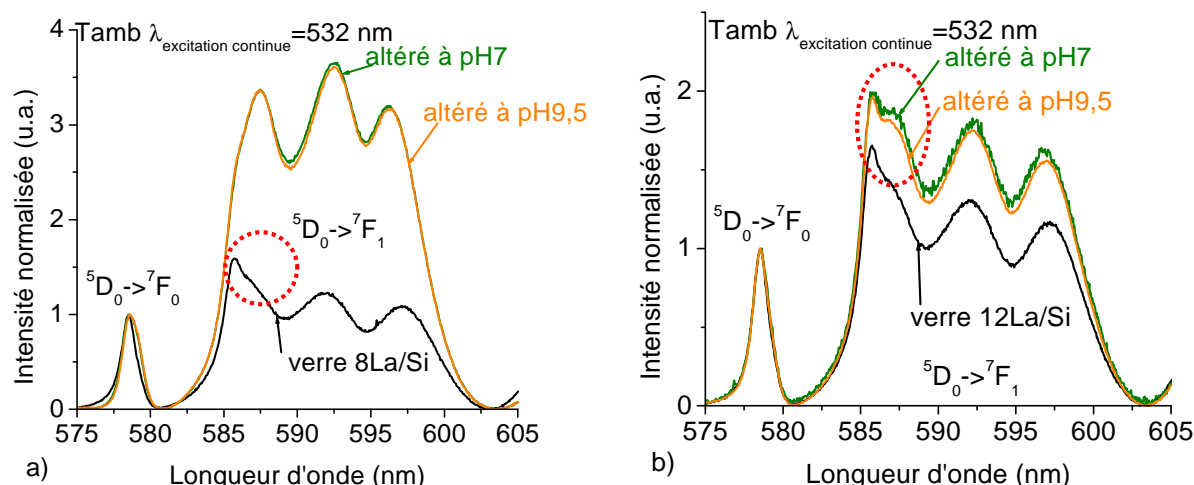


Figure 156. Spectre d'émission de la luminescence de l'ion europium trivalent pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ en excitation continue à 532 nm et à température ambiante pour les verres 8La/Si (a) et 12La/Si (b) (sains et altérés à pH7 et 9,5) - la zone cerclée est caractéristique du verre sain (résiduel dans les verres non altérés à cœur comme 12La/Si)

V.1. EVOLUTION GLOBALE DES SPECTRES EN EXCITATION CONTINUE

Les spectres d'émission de l'ion europium trivalent des verres altérés excités en continu montrent des changements significatifs. Le cas du verre 2La/Si est montré en illustration par la Figure 157.

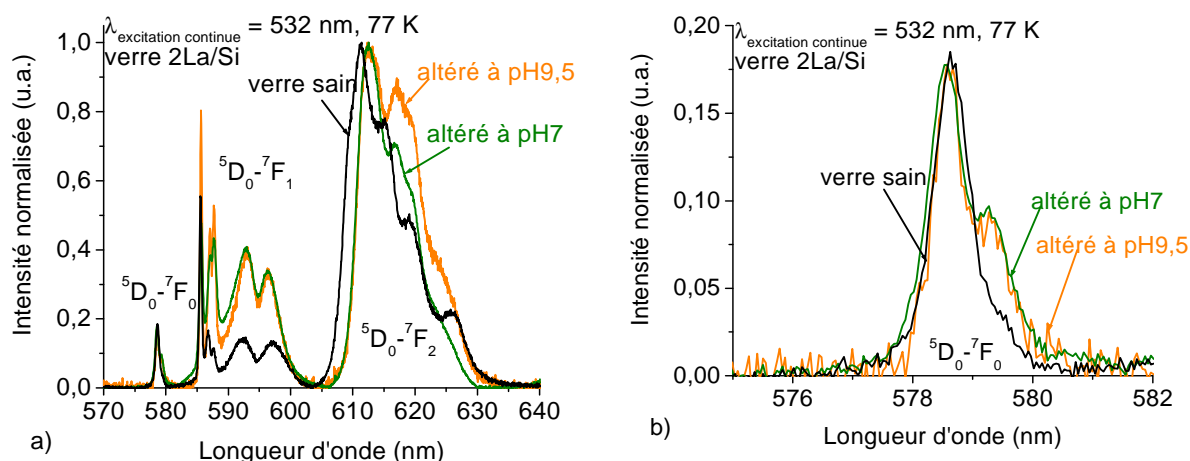


Figure 157. Spectres d'émission des verres 2La/Si sains et altérés à pH7 et à pH9,5 (à 90°C et avec un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$) pour une excitation continue de 532 nm et à 77 K (a) transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ et b) zoom sur la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$)

Tout d'abord, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ semble se décaler légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde, ce qui traduit une évolution de l'environnement de l'ion europium. La largeur à mi-hauteur de cette transition augmente également dans les verres altérés, deux raisons peuvent être apportées pour expliquer ceci : soit il y a apparition d'un nouvel

environnement, soit il y a une plus grande variété de sous-sites (distribution plus large des sites déjà existants) pour l'ion europium trivalent. Cette évolution est présentée sur la Figure 158. Néanmoins, il ne semble pas y avoir d'effet de pH à relier à la largeur à mi-hauteur de cette première transition. Au cours de l'altération de verres nucléaires plus complexes, la largeur à mi-hauteur de cette transition s'affinait suite à l'altération [Ollier *et al.*, 2001]. Dans ce cas, les verres étaient plus complexes et des éléments plus variés étaient libérés ce qui conduisait probablement à une restructuration plus importante de la couche altérée et à une variation de composition entre verre et gel plus importante. En effet, dans notre cas, seuls les atomes de bore et de sodium sont relâchés, les autres éléments étant plus ou moins retenus.

En revanche, la largeur à mi-hauteur de la transition $^5D_0-^7F_1$ est plus étroite. Par ailleurs, au moins deux environnements sont toujours identifiables au sein des verres altérés, toujours caractérisés par trois bandes larges et des pics fins à 77 K. Ils semblent d'ailleurs relativement proches de ceux des verres sains. Ceci semblerait alors signifier l'existence de deux sites proches de ceux observés dans le verre (ou de composition chimique un peu différente) mais légèrement plus distribués du fait de l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la transition $^5D_0-^7F_0$ un peu plus grande.

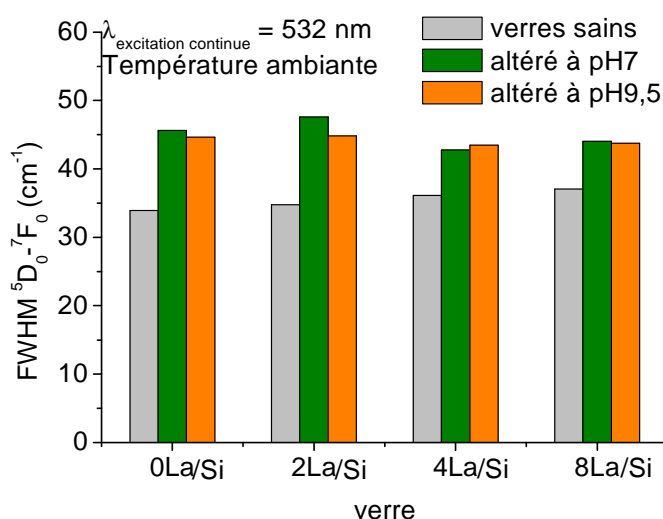


Figure 158. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la transition $^5D_0-^7F_0$ pour les verres sains et altérés à pH7 et 9,5 en fonction de la teneur en terre rare (pour une excitation continue à 532 nm et à température ambiante)

V.2. EVOLUTION DU PARAMETRE D'ASYMETRIE

Les valeurs des paramètres d'asymétrie sont répertoriées dans le Tableau 28. Ainsi, le paramètre d'asymétrie pour les verres entièrement altérés est d'environ $5,0 \pm 0,5$ à pH7 et de $4,5 \pm 0,2$ à pH9,5.

Tableau 28. Paramètre d'asymétrie pour les verres sains et les verres altérés à pH7 et à pH9,5 pour une excitation continue à 532 nm (*Le verre 12La/Si n'est pas entièrement altéré)

	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si*
Verre sain	6,8	7,3	6,6	6,9	6,7
Altéré à pH7	6,0	4,4	4,9	4,7	5,6
Altéré à pH9,5	4,5	4,4	4,3	4,8	5,9

Une différence importante est observée vis-à-vis du verre : le rapport d'asymétrie diminue fortement pour les verres altérés[‡]. Cette diminution est cohérente avec celle observée sur un verre nucléaire plus complexe altéré pour lequel le paramètre d'asymétrie passait de 3 à 2 [Ollier *et al.*, 2003]. Il y a eu réorganisation de l'environnement de l'ion europium trivalent car celui-ci est devenu plus symétrique.

V.3. DECLINS DE LUMINESCENCE

Par ailleurs, les déclins de luminescence ont également évolué. Un exemple est proposé en Figure 159. Les valeurs de demi-vie sont répertoriées dans le Tableau 29. Globalement, quel que soit le verre altéré, les déclins deviennent plus rapides au sein des échantillons altérés, en revanche, aucun véritable effet de pH n'a été remarqué. Trois raisons peuvent alors être avancées :

- les verres altérés contiennent une concentration plus importante d'ions europium trivalents (par rapport au verre sain), or une trop grande concentration d'europium peut amener à une extinction du signal. Ceci est peu probable dans notre cas car la concentration d'Eu₂O₃ passe seulement d'environ 0,15 à 0,2% mol.

- l'hydratation des verres altérés mène à la présence de groupements hydroxyles connus pour éteindre la luminescence [Monteil *et al.*, 2004]. Les composés hydratés ont des temps de déclins plus courts également.

- le changement de type d'environnement : soit modification du nombre d'environnement, soit modification de la nature des environnements qui possèdent d'autres déclins caractéristiques.

[‡] Seul le verre 0La/Si altéré à pH7 a un rapport d'asymétrie légèrement plus bas alors que les différentes spectroscopies montrent clairement une réorganisation de la structure. Ce comportement n'est pas expliqué.

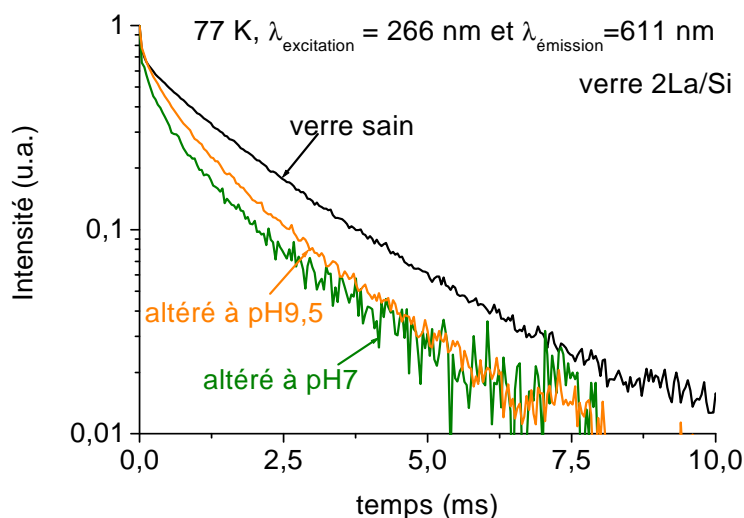


Figure 159. Déclins de luminescence de l'ion europium trivalent à 77 K pour les verres 2La/Si sain et altérés à cœur à pH7 et à pH9,5 pour une longueur d'onde d'excitation de 266 nm et une longueur d'onde d'émission de 611 nm

Deux exponentielles sont au moins nécessaires pour ajuster les courbes de déclins comme dans le cas du verre, il y a donc également au moins deux types d'environnement de l'ion europium au sein des verres altérés mais suffisamment différents. L'hypothèse de la proximité de groupements OH près de l'ion europium III est donc l'explication privilégiée.

Tableau 29. Récapitulatif des temps de demi-vies pour la luminescence de l'euporium à 77 K ($\lambda_{\text{émission}}=611 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{excitation}}=266 \text{ nm}$) dans les verres altérés à cœur à pH7 et pH9,5

pH7	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	pH9,5	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si
τ_1 (ms)	0,3	0,4	0,5	0,2	τ_1 (ms)	0,8	0,6	0,3	0,3
τ_2 (ms)	0,9	2,3	2,3	1,4	τ_2 (ms)	2,7	2,2	2,0	1,5

V.4. EXCITATION SELECTIVE

La fluorescence en excitation sélective est à nouveau mise en œuvre ici pour déterminer la nature de ces environnements. La même démarche que précédemment est utilisée. Les spectres en excitation sélective dans le niveau 5D_2 mesurés à 77 K sont représentés par l'exemple du verre 4La/Si altéré à pH7 et à pH9,5 sur la Figure 160.

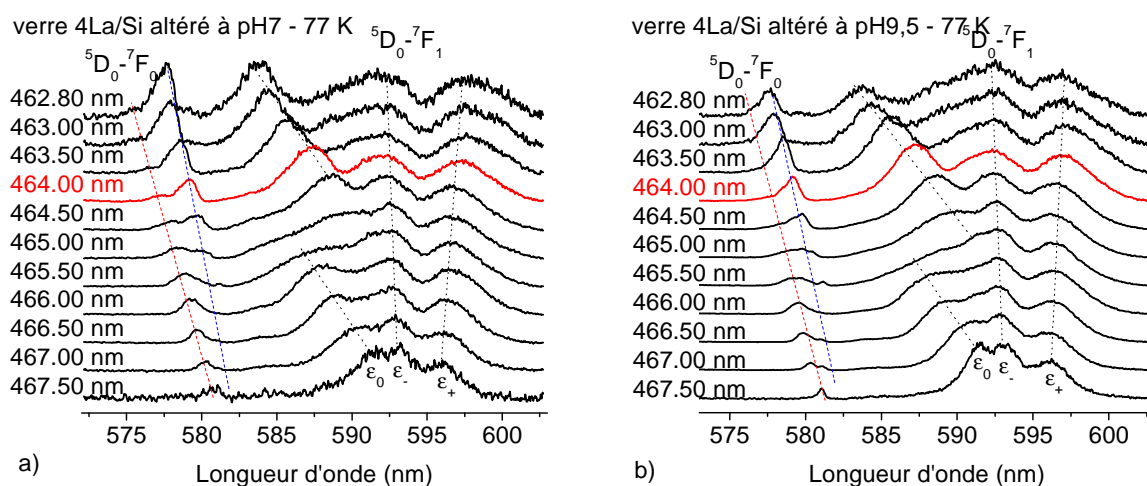


Figure 160. Spectres d'émission de l'ion europium ($^5D_0-^7F_{0,1}$) pour des excitations sélectives dans le niveau 5D_2 pour les verres 4La/Si altérés a) à pH7 et b) à pH9,5 à 77 K

Les spectres en excitation sélective obtenus pour tous les verres altérés à cœur à pH7 et à pH9,5 confirment l'existence de deux types d'environnement pour l'ion europium trivalent comme pour les verres sains, néanmoins ce ne sont pas exactement les mêmes sites. Quel que soit le pH de la solution altérante, les spectres présentent la même allure globale. Les traitements ont alors été réalisés sur tous les échantillons en utilisant comme pour les verres sains une déconvolution à six gaussiennes (deux types de sites).

V.4.a. *Evolution des paramètres du champ cristallin*

La Figure 161 répertorie l'évolution du paramètre B_2 en fonction de l'énergie d'émission de la transition $^5D_0-^7F_0$ à 77 K pour la référence silicatée et les verres altérés à cœur à pH7 et à pH9,5. Comme pressenti à partir des spectres d'émission en excitation continue, les deux sites présents au sein des verres altérés sont proches de ceux observés pour les verres sains : il s'agit toujours de deux sites silicatés suffisamment distincts. La nature silicatée des environnements est en accord avec l'environnement de l'ion lanthane trouvé après altération de verres nucléaires complexes par EXAFS [Jollivet *et al.*, 2007].

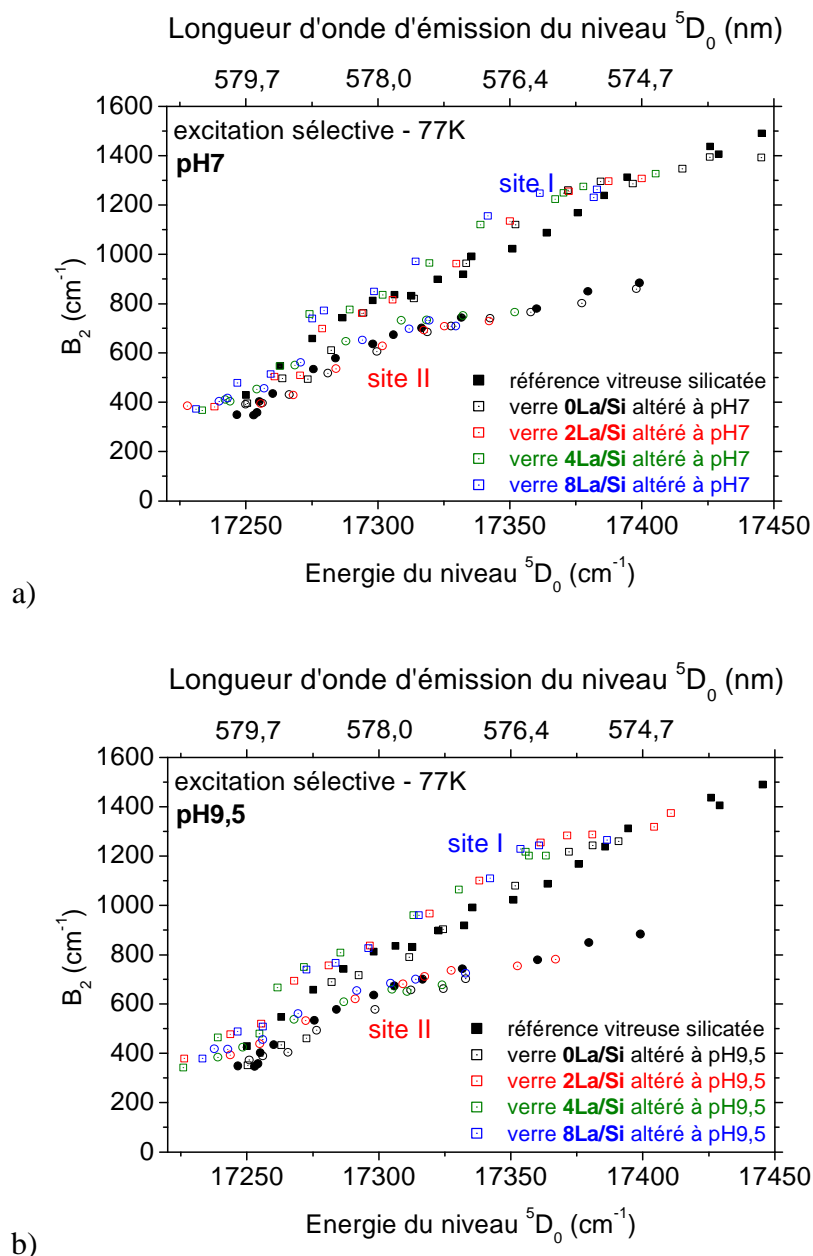
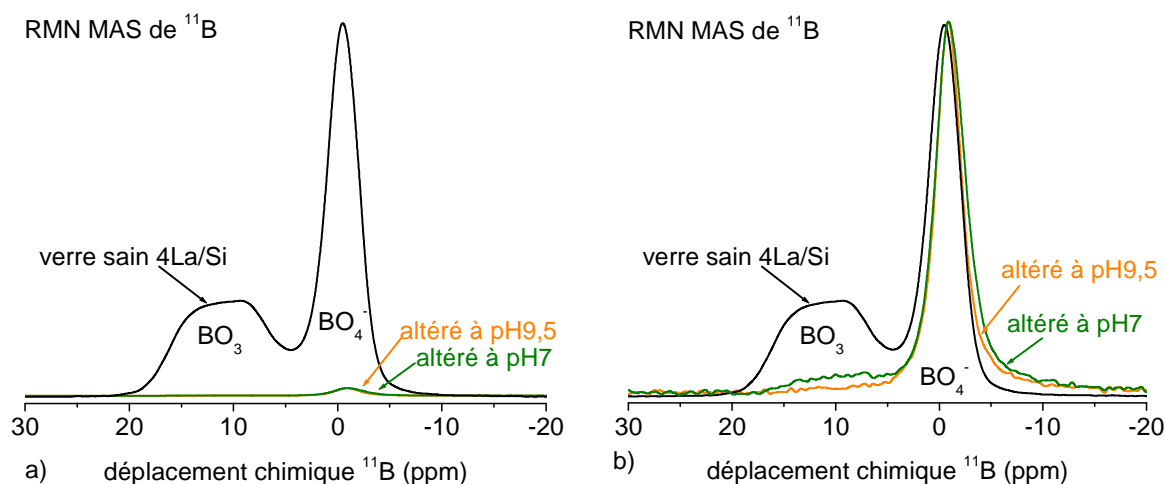


Figure 161. Evolution du paramètre B_2 en fonction de l'énergie d'émission ${}^5D_0-{}^7F_0$ pour la référence silicatée (\blacksquare, \bullet) et les verres altérés à cœur de la série en pourcentage croissant en lanthane à 77 K (carrés -site I- et ronds-site II- vides) a) à pH7 et b) à pH9,5

V.4.b. Discussion sur l'environnement local des terres rares

Les similitudes entre les environnements de l'euprium trivalent au sein des verres sains ou altérés semblent discriminer l'absence de voisinage proche plutôt boraté. En effet, les dosages effectués au sein de la solution d'altération montrent qu'il ne reste quasiment plus d'atomes de bore dans le verre altéré aux incertitudes de dosage près. Des spectres de RMN MAS de ${}^{11}\text{B}$ ont été réalisés et confirment qu'il y a 28 fois moins d'atomes de bore dans le verre altéré à pH7 que dans le verre 4La/Si sain. La Figure 162 compare de façon quantitative

les spectres de RMN MAS de ^{11}B du verre sain 4La/Si et des verres altérés à pH7 et pH9,5 sur la gauche, tandis que sur la figure de droite, les spectres sont normalisés. Les spectres des verres altérés sont clairement différents de celui du verre sain ce qui exclut l'hypothèse de l'existence d'un cœur de verre sain. Le bore apparaît uniquement sous la forme d'atomes de bore tétracoordinnés au sein de la pellicule d'altération, ce qui est en accord avec [Bunker *et al.*, 1988] qui indiquait que les atomes de bore tétracoordinnés étaient plus difficilement altérés que les atomes de bore tricoordinnés à pH neutre ou basique.



L'euporium semble ainsi relativement peu mobile car suite à l'altération l'environnement reste peu modifié, ceci conforte alors la similitude observée avec le zirconium au cours du chapitre 4.

V.4.c. Evolution de la proportion des sites

Néanmoins, les spectres acquis en excitation continue montraient de forts changements au niveau des environnements de l'ion europium trivalent (paramètre d'asymétrie, allure...). En effet, ces changements semblent plutôt traduire des évolutions de proportion. Par exemple, pour une excitation sélective à 464,0 nm (meilleure absorption), deux bandes, caractéristiques des deux sites, sont clairement visibles au niveau de la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$.

Pour déterminer une éventuelle évolution de la proportion des sites, nous nous baserons sur la longueur d'onde d'excitation qui possède la meilleure absorption (464,0 nm) en supposant qu'elle soit représentative. Ainsi, pour les verres sains, la proportion des deux sites ne montre pas de dépendance suivant la composition du verre et montre un site silicaté (site II) plutôt prédominant (60% environ) par rapport à l'autre (site I). Cette évolution de la proportion des sites est clairement visible sur la Figure 163, pour une longueur d'onde

d'excitation de 464,0 nm (qui correspond à l'excitation pour laquelle le signal est le plus intense).

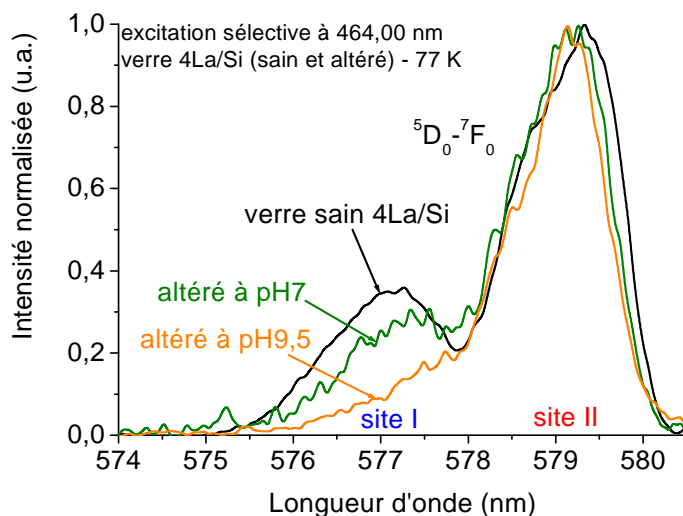


Figure 163. Spectres d'émission de l'ion europium III en excitation sélective à 464,0 nm et à 77 K du verre 4La/Si sain et altéré à pH7 et 9,5 – zoom sur la transition $^5D_0-^7F_0$

La Figure 164 permet de visualiser cette évolution au cours de l'altération : à cette même longueur d'onde d'excitation, la transition $^5D_0-^7F_0$ a été déconvoluée en deux gaussiennes dont les proportions sont reportées sur la Figure 164.

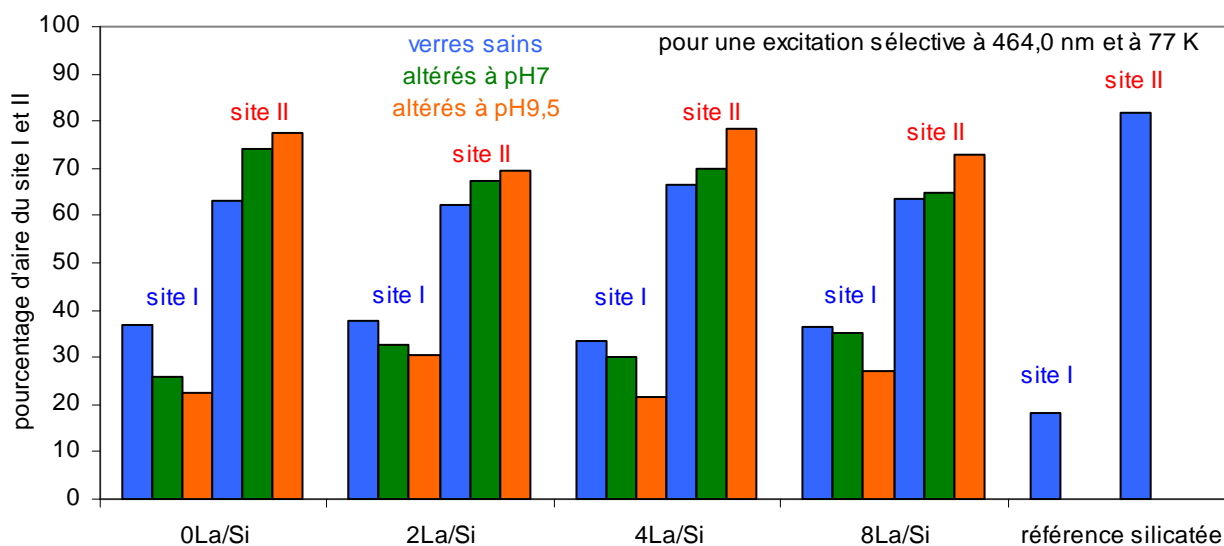


Figure 164. Évolutions des pourcentages des sites I et II déduits à partir de la transition $^5D_0-^7F_0$ pour une excitation sélective à 464,0 nm et à 77 K et pour les verres (sains et altérés à pH7 et 9,5) et la référence silicatée

Au cours de l'altération, la proportion des deux sites évolue, montrant une plus grande prépondérance du site II. Cette évolution est légèrement plus marquée pour les verres altérés à

pH9,5 : ceci peut en partie être expliqué par le fait que l'hydrolyse et la recondensation sont plus importantes à ce pH (concentration à saturation plus élevée). On remarquera également que les proportions des deux sites tendent à se rapprocher de celles observées pour la référence vitreuse silicatée.

VI. CONCLUSION

Afin d'identifier l'environnement des terres rares au sein de la matrice vitreuse borosilicatée et d'évaluer l'impact de la concentration en oxyde de lanthane sur cet environnement, il a été choisi de travailler à l'aide de spectroscopies optiques de fluorescence (continue et sélective) en utilisant comme sonde structurale l'ion europium III. Au sein des **verres sains**, l'**environnement** de l'ion europium est plutôt **distordu** (paramètre d'asymétrie d'environ 6) et ne semble pas très dépendant du pourcentage de terre rare introduit même si plus le pourcentage de terre rare est grand et plus la **distribution** des sites est légèrement et continûment **plus large**. Deux sites bien distincts ont été identifiés dans ces verres comme étant **deux environnements silicatés** grâce à la caractérisation d'une référence silicatée.

Suite à l'**altération** de ces verres riches en terres rares, une évolution de l'environnement de l'ion europium a été mise en évidence. Pour sonder l'environnement des terres rares au sein des verres altérés à cœur, une démarche innovante a été mise en œuvre afin d'acquérir des spectres sur ces échantillons : réaliser l'excitation sélective au niveau 5D_2 au lieu du niveau 5D_0 , ceci afin de profiter de la meilleure absorption de l'excitation pour pouvoir détecter le signal d'émission de l'ion europium trivalent. Tout d'abord, même si globalement, les verres altérés possèdent toujours **deux sites de nature silicatée**, l'environnement local est tout de même modifié. En effet, le paramètre d'asymétrie des verres altéré devient bien plus faible : l'environnement local de l'ion europium trivalent est donc **plus symétrique** et organisé que dans le verre sain. En outre, les déclins de luminescence mettent en évidence la proximité de **groupements OH** près des terres rares. Par ailleurs, la proportion des deux types de site a aussi évolué : le site II, déjà majoritaire dans les verres sains à 464,0 nm, devient un peu plus prépondérant à pH7 et en particulier à pH9,5. Cette proportion tend à se rapprocher de celle observée au sein de la référence vitreuse silicatée à 464,0 nm. En outre, on remarquera que la réorganisation locale autour de l'ion europium est à peu près identique quelle que soit la teneur en oxyde de lanthane alors que la texture, par exemple, est mieux réorganisée aux faibles teneurs en La_2O_3 qu'aux fortes teneurs.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrivait dans la problématique du comportement à long terme des déchets nucléaires de Haute Activité à Vie Longue (HAVL). Au sein de ces déchets se trouvent les produits de fission (terres rares...) et les actinides mineurs (Np, Am, Cm). Au cours du temps le colis de déchets va être corrodé et ses éléments relâchés de la matrice vitreuse. Nous nous sommes focalisés sur le rôle des terres rares qui permettent également de simuler les actinides mineurs. L'utilisation des ions Nd^{3+} permet d'un point de vue structural de simuler le comportement des ions Pu^{3+} [Lopez *et al.*, 2003] mais aussi de simuler les actinides mineurs au cours de l'altération [Ménard *et al.*, 1998]. Par ailleurs, de nouvelles compositions de matrices de conditionnement pourraient être envisagées afin d'augmenter la teneur en déchets ou d'en modifier leur nature.

L'objectif de cette thèse était d'étudier le rôle des terres rares d'une part sur la structure vitreuse borosilicatée et d'autre part sur l'altération des verres. Pour répondre à cette problématique, trois axes ont été développés. Le premier se focalise sur la compréhension du rôle structural de l'ion lanthane au sein des matrices vitreuses. Le second porte sur l'altération de verres à teneur variable en oxydes de terres rares et étudie d'une part les cinétiques d'altération que ce soit en mode dynamique ou en mode statique et d'autre part le rôle des terres rares sur la formation de la pellicule d'altération. Enfin, le dernier axe est complémentaire aux deux premiers puisqu'il se focalise sur l'environnement local des terres rares que ce soit dans le verre sain ou dans le verre altéré.

Pour mener à bien cette étude, nous avons choisi de travailler sur des compositions simplifiées afin de limiter les effets synergiques et ainsi mieux déterminer le rôle des terres rares que ce soit tant d'un point de vue structural que d'un point de vue du comportement à long terme. Trois ions terres rares ont été sélectionnés : les ions lanthane et néodyme car ils représentent les terres rares majoritaires au sein des produits de fission, et l'ion europium afin d'utiliser ses propriétés de luminescence. Néanmoins pour l'ensemble des travaux menés ici, l'ion lanthane a été l'ion terre rare qui a été privilégié. En effet cet ion terre rare est diamagnétique, ce qui permet son utilisation en Résonance Magnétique Nucléaire, mais il est aussi non luminescent, ce qui permet son emploi pour limiter les interactions en fluorescence et ainsi pouvoir diluer l'ion europium pour l'utiliser comme sonde structurale de luminescence.

Rôle structural des ions lanthane

Dans un premier temps, des verres borosilicatés simples ont permis de comparer le rôle des ions lanthane à celui des ions calcium. Deux principales séries ont été étudiées : l'oxyde de lanthane ou de calcium est ajouté à la place de l'oxyde de sodium. Les deux séries montrent des changements structuraux importants sur la structure vitreuse.

L'environnement du silicium est modifié par l'introduction d'oxyde de calcium ou de lanthane. A l'instar de l'ion calcium, l'ion lanthane se comporte comme un cation modificateur du réseau.

En sondant l'environnement des atomes de bore par RMN, nous avons montré que les ions calcium et lanthane ne se comportaient pas de la même manière que l'ion sodium. Pour certaines compositions étudiées, nous sommes en excès d'ion sodium, c'est-à-dire qu'il y a suffisamment d'ions sodium pour compenser les atomes de bore tétracoordinnés. Ainsi, l'ajout d'un modificateur comme l'ion sodium n'induirait pas de changements de la proportion des atomes de bore tétracoordinnés. Or, dans le cas de l'ajout d'ions calcium, comme d'ions lanthane, une partie des atomes de bore changent de coordinence. De plus en plus d'atomes de bore se retrouvent ainsi tricoordinnés. Il apparaît ainsi que ni l'ion calcium et ni l'ion lanthane compensent les atomes de bore tétracoordinnés et ce d'autant plus que nous avons exclu la présence d'ions terres rares dans des environnements boratés grâce à la spectroscopie de fluorescence.

Par ailleurs, l'évolution de la coordinence des atomes de bore n'est pas liée au nombre d'atomes de calcium ou de lanthane mais à leur charge. Ainsi, moins d'ions sodium sont disponibles pour compenser les atomes de bore tétracoordinnés proportionnellement aux charges des ions calcium ou lanthane ajoutées. Les spectres de RMN de ^{23}Na montrent d'ailleurs des modifications de l'environnement de l'ion sodium.

Nous nous sommes alors interrogés sur la localisation de ces ions sodium qui ne servent plus à compenser les atomes de bore tétracoordinnés. La présence des ions terres rares uniquement au sein d'environnements silicaté et non pas boratés a été confirmée par les données de fluorescence en excitation sélective. Ceci permet d'exclure l'existence de groupements La-O-B et permet d'identifier la contribution associée aux ions lanthane sur les spectres de RMN MQ MAS de ^{17}O . Cette technique a également permis de répondre à cette question en mettant en évidence l'existence de sites mixtes. Ce sont des sites où l'oxygène non-pontant est entouré de cations de différentes charges : sodium, calcium et lanthane. La formation de ces sites est favorisée en présence de cations de différentes charges mais de rayons ioniques proches comme c'est le cas dans les verres étudiés. En outre, une quantification des différentes contributions non-pontantes des spectres de RMN MAS et MQ MAS de ^{17}O a été réalisée. Globalement, des calculs supposant que l'ion lanthane se comporte comme un modificateur de réseau (i.e. qu'il crée trois atomes d'oxygène non-pontants) sont en accord avec les résultats des quantifications. Nous avons montré que les atomes de sodium présents au sein des sites mixtes sont effectivement issus du changement de la coordinence des atomes de bore. Ainsi, c'est la formation de sites mixtes, favorisée en présence de cations

de charges différentes, qui provoque le changement de coordinence d'une partie des atomes de bore. De plus, nous avons également pu montrer que l'ion lanthane était réparti de façon homogène au sein de la structure vitreuse puisqu'aucun regroupement n'est visible en RMN de ^{17}O .

L'environnement local des ions terres rares dans les verres sains évolue de façon continue : la distribution des environnements augmente légèrement avec la teneur en ions lanthane. Quelle que soit la teneur en ions lanthane, l'environnement local reste assez distordu, peu symétrique. Au moins deux types d'environnement distincts sont visibles sur les spectres de fluorescence continue. Nous avons pu déterminer plus précisément la nature de ces deux environnements grâce à la fluorescence en excitation sélective. Il apparaît ainsi que les deux sites sont de nature silicatée. Un des deux sites est plutôt majoritaire par rapport à l'autre.

Rôle des terres rares au cours de l'altération des verres

Dans un deuxième temps, l'altération de verres à teneurs variables en oxydes de terres rares a été étudiée sous différentes conditions. Tout d'abord, en mode dynamique, c'est-à-dire avec un fort renouvellement de solution, la présence de terre rare a des répercussions sur la vitesse initiale de dissolution. Cet effet est dépendant de la teneur en oxyde de lanthane. Pour de faibles teneurs, la vitesse d'altération diminue. Ainsi à l'instar de l'ion calcium, on peut imaginer une cohésion plus importante entre les oxygènes non-pontants du fait de la charge $3+$ de la terre rare. Cette cohésion ralentirait ainsi le processus de dissolution. En revanche, au-delà d'un certain seuil, pour des teneurs élevées en oxyde de lanthane, la vitesse initiale de dissolution augmente. Dans ce cas, pour de telles teneurs, d'un point de vue structural la création de sites mixtes étant importante, on peut imaginer que ces régions tendent à percoler et à faciliter la dissolution du verre. Néanmoins, dissocier ces deux mécanismes antagonistes reste une tâche très délicate. Par ailleurs, la nature de la terre rare (lanthane, europium ou néodyme) n'a qu'un effet mineur sur les lixiviations en régime de vitesse initiale.

Nous avons également observé un effet plutôt marqué de la concentration en terres rares sur les cinétiques d'altération à plus long terme, en mode statique (s'approchant des conditions de saturation). Pour de faibles teneurs en terres rares, le degré d'altération devient un peu plus important que pour le verre sans terre rare et les concentrations à saturation en silicium de la solution peu dépendantes de la concentration en terre rare. Pour des teneurs élevées, il apparaît que la concentration à saturation en silicium est beaucoup plus longue à être atteinte. Ce comportement se rapproche alors de celui du zirconium, même si les quantités de verre altéré restent nettement plus faibles en présence d'oxyde de lanthane.

Dans tous les cas, les terres rares sont quasi-intégralement retenues au sein de la pellicule d'altération. Elles sont incorporées au sein du réseau silicaté de façon homogène et ne se retrouve pas regroupées. Elles inhibent ainsi la recondensation du silicium : alors que le verre altéré sans terre rare présente une structure proche de la silice amorphe (constituée

d'entités Q^4), les verres altérés avec terre rare possèdent une structure plus proche de celle de leurs verres sains respectifs. L'apparition d'une bande vers 700 cm^{-1} en spectroscopie Raman confirme une dépolymérisation plus importante de la pellicule d'altération. La spectroscopie RMN de ^{29}Si met également en évidence que plus la couche d'altération est chargée en ions terre rare et moins elle présente des entités Q^4 .

L'effet de la concentration en terres rares se distingue ainsi à l'échelle structurale locale de la pellicule d'altération mais aussi à l'échelle mésoscopique. En effet, les ions terres rares, en plus de gêner la recondensation du silicium, ralentissent également la reconstruction des pores de la pellicule d'altération. Plus la teneur en oxyde de terre rare est élevée et plus la surface des pores est rugueuse et plus les pores sont longs à mûrir.

Alors que la teneur en ions terres rares a un impact marqué sur la formation de la pellicule d'altération, l'environnement local des ions terres rares évolue peu suivant la concentration en atomes de terre rare. En revanche, ils deviennent plus symétriques ; ensuite, les mesures de déclins indiquent que des groupements OH sont à proximité des terres rares. La nature des environnements a aussi été déterminée au sein de ces verres altérés, elle reste assez proche de celle des verres sains ; à savoir deux sites de nature silicatée. Néanmoins, la proportion entre ces deux sites semble évoluer au cours de l'altération. En effet, le site majoritaire dans le cas des verres sains devient alors plus prépondérant après altération. Le passage de verre borosilicaté à verre altéré purement silicaté (le bore est un traceur et est quasi-absent au sein de la pellicule altérée) se traduit ainsi par des proportions entre les deux sites qui se rapprochent de celles observées au sein de la référence purement silicatée. Ce phénomène est accentué à pH9,5, ce qui peut être expliqué par une reconstruction plus conséquente à ce pH. En effet, à pH9,5, l'hydrolyse et la recondensation deviennent plus importantes qu'à pH7.

Perspectives

D'un point de vue structural, nous avons ainsi mis en évidence une analogie entre les ions calcium et lanthane, comme si l'ion lanthane se comportait comme un ion calcium plus chargé. Néanmoins, alors que ces deux éléments semblent avoir des comportements relativement proches, on remarquera que s'il est possible de synthétiser des verres Si-Ca [Schneider *et al.*, 2003], il n'est pas possible d'obtenir des verres homogènes Si-La [Sen *et al.*, 2000]. Cette dissemblance peut en partie être expliquée par une force de champ différente pour les deux cations.

Par ailleurs, nous pouvons également nous poser la question de l'existence réelle des oxygènes dits libres. Ainsi, même dans des compositions sans terre rare, dans des compositions très simples de type Si-Na par exemple, leur existence est prédite [Nesbitt *et al.*, 2011]. D'après la simulation de spectres de RMN à partir de structures obtenues par dynamique moléculaire *ab initio*, il semblerait que de telles entités possèderaient une

constante quadrupolaire très faible qui se traduirait par un signal très fin donc la contribution serait clairement visible sur les spectres de RMN de ^{17}O [**Charpentier, communication personnelle**]. Il serait alors intéressant d'étudier par RMN MAS de ^{17}O des verres dont les compositions (très riches en alcalins) favoriseraient la formation d'atomes d'oxygène dits libres.

On pourrait aussi envisager d'utiliser de la modélisation Monte-Carlo pour évaluer l'effet de l'environnement de l'ion lanthane et ainsi mieux interpréter le rôle de cette terre rare en régime initial de dissolution. Pour cela, il faudrait apporter des modifications relatives à la description structurale du modèle actuel ([Devreux *et al.*, 2004], [Arab *et al.*, 2008], [Cailliteau, 2008]) pour décrire la structure entre autres des sites mixtes.

Par ailleurs, d'autres informations concernant l'évolution de l'environnement local pourraient être obtenues grâce à la spectroscopie EXAFS (coordinance, distances de liaison, ...). Par exemple, la coordinance évolue-t-elle au cours de l'altération ? Pour vérifier ceci, les verres sains et altérés ont pu bénéficier, en fin de thèse, de la spectroscopie EXAFS à HasyLab au seuil L_3 du lanthane. Les données sont en cours de traitement.

Les premiers résultats indiquent que l'environnement local de l'ion lanthane est peu perturbé par une augmentation de sa concentration (légère augmentation de la distribution, un peu plus de désordre). Ceci est cohérent avec nos résultats de fluorescence.

En outre, les environnements locaux des ions lanthane apparaissent très proches dans les verres qu'ils soient sains ou altérés (en accord avec la fluorescence). Les transformées de Fourier des spectres EXAFS présentent des amplitudes du pic correspondant aux premiers voisins plus intenses que ceux des verres sains ce qui traduit probablement une augmentation de la coordinance des ions lanthane au cours de l'altération.

De plus, nous pouvons également exclure la présence d'ions lanthane en second voisin à la fois dans le verre sain et dans le verre altéré ce qui confortent également les résultats de RMN MQ MAS de ^{17}O .

Ce travail a balayé de grandes variations de compositions chimiques allant par exemple jusqu'à 12%mol La_2O_3 (soit près de 40%massique !). Dans notre étude, les actinides mineurs et une partie des produits de fission étaient simulés par les terres rares. Ainsi, les verres actuels se rapprochant le plus de cette teneur sont les verres contenant 4%mol La_2O_3 .

Ces derniers n'ont pas montré d'inconvénients particuliers que ce soit d'un point de vue structural où les verres restaient homogènes ; et d'un point de vue du comportement à long terme où la cinétique d'altération reste proche de celle du verre sans terre rare. L'augmentation de la teneur en oxyde de lanthane ne pose pas de problème particulier, sous réserve de vérifier que pour les fortes teneurs en oxyde de lanthane, la vitesse à long terme diminue et tend vers les valeurs mesurées pour les faibles teneurs en oxyde de lanthane. En outre, les terres rares restent intégrées de façon homogène au sein de la pellicule d'altération.

Par la suite, il pourra être envisagé de complexifier le système en introduisant des atomes d'aluminium ou de phosphore, ces éléments ayant des effets non négligeables à la fois sur la structure et sur l'altération lors de laquelle il pourrait alors y avoir précipitation de cristaux de terres rares avec ces éléments. Ces précipitations pourraient alors modifier le comportement à long terme. Ainsi nous espérons que ce travail formera une base pour les études à venir.

Références bibliographiques

- [Akagi *et al.*, 2001] R. Akagi, N. Ohtori, N. Umesaki, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 293-295, 471-746, Raman spectra of K₂O-B₂O₃ glasses and melts
- [Annapurna *et al.*, 2005] K. Annapurna, M. Das, P. Kundu, R.N. Dwivedi, S. Buddhudu, *Journal of molecular structure*, **2005**, 741, 53-60, Spectral properties of Eu³⁺: ZnO-B₂O₃-SiO₂ glasses
- [Andra, 2005] Andra, Dossier **2005** Argile, Synthèse: Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse
- [Angeli *et al.*, 2000] F. Angeli, J.M. Delaye, T. Charpentier, J.C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 276, 132-144, Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance: a ²³Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study
- [Angeli *et al.*, 2000] F. Angeli, J.M. Delaye, T. Charpentier, J.C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 276, 132-144, Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance : a ²³Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study
- [Angeli *et al.*, 2001] F. Angeli, T. Charpentier, S. Gin, J.C. Petit, *Chemical Physics Letters*, **2001**, 341, 23-28, ¹⁷O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel
- [Angeli *et al.*, 2006] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2006**, 70, 2577-2590, Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: a solid-state NMR investigation
- [Angeli *et al.*, 2007] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, *Chemical Physics Letters*, **2007**, 440, 324-328, Contribution of ⁴³Ca MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass
- [Angeli *et al.*, 2008] F. Angeli, T. Charpentier, M. Gaillard, P. Jollivet, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354, 3713-3722, Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses : Towards a quantitative approach by ¹⁷O MQMAS NMR
- [Angeli *et al.*, 2010] F. Angeli, T. Charpentier, D. de Ligny, C. Cailleteau, *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, 93, (9), 2693-2704, Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium
- [Angeli *et al.*, 2011] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, T. Charpentier, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2011**, 75, 2453-2469, Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations

- [Arab *et al.*, 2008] M. Arab, C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, L. Girard, O. Spalla, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354, 155-161, Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses : Experimental approach and Monte Carlo modeling
- [Barton *et al.*, 2005] J. Barton, C. Guillemet, Le verre, Science et technologie, EDP Sciences, **2005**
- [Belliveau *et al.*, 1989] T.F. Belliveau, D.J. Simkin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1989**, 110, 127-141, On the coordination environment of rare earth ions in oxide glasses – Calcium titanosilicate and sodium aluminosilicate glasses
- [Bergeron *et al.*, 2010] B. Bergeron, L. Galois, P. Jollivet, F. Angeli, T. Charpentier, G. Calas, S. Gin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2010**, 356, (44-49), 2315-2322, First investigations of the influence of IVB elements (Ti, Zr, and Hf) on the chemical durability of soda-lime borosilicate glasses
- [Bettinelli *et al.*, 1996] M. Bettinelli, A. Speghini, M. Ferrari, M. Montagna, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 201, 211-221, Spectroscopic investigation of zinc borate glasses doped with trivalent europium ions
- [Blasse *et al.*, 1994] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent materials, **1994**
- [Bois *et al.*, 2000] L. Bois, M.J. Guittet, N. Barré, P. Trocellier, S. Guillopé, M. Gauthier, P. Verdier, Y. Laurent, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 276, 181-194, Aqueous alteration of lanthanum alumino-silicate glasses
- [Bois *et al.*, 2002] L. Bois, N. Barré, M.J. Guittet, S. Guillopé, P. Trocellier, M. Gauthier-Soyer, P. Verdier, Y. Laurent, *Journal of Nuclear Materials*, **2002**, 300, 141-150, Aqueous corrosion of lanthanum aluminosilicate glasses : influence of inorganic anions
- [Bonamartini Corradi *et al.*, 2005] A. Bonamartini Corradi, V. Cannillo, M. Montorsi, C. Siligardi, A.N. Cormack, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2005**, 351, 1185-1191, Structural characterization of neodymium containing glasses by molecular dynamics simulation
- [Branda *et al.*, 1981] F. Branda, A. Buri, D. Caferra, A. Marotta, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1981**, 22, (3), 68-69, the glass-transition temperatures of soda-silica glasses containing M_2O_3 oxides (M=Al, Ga, In, Sc, Y, La)
- [Branda *et al.*, 2001] F. Branda, P. Grillo, G. Luciani, A. Costantini, *Physics and Chemistry of Glasses*, **2001**, 42, (6), 385-388, Structural role of La_2O_3 in La_2O_3 -CaO- Na_2O - SiO_2 glasses
- [Brawer et White, 1977] S.A. Brawer, W.B. White, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1977**, 23, 261-278, Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth- alumina ternary and quaternary glasses
- [Brecher *et al.*, 1976] C. Brecher, L.A. Riseberg, *Physical Review B*, **1976**, 13, (1), 81-93, Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure

- [Brinker, 1988] C.J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 31-50, Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure
- [Brown Jr, *et al.*, 1995] G.E. Brown Jr, F. Farges, G. Calas, in: J.F. Stebbins, P.F. Mc Millan, D.B. Dingwell (Eds.), *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1995**, p.317
- [Brown, 2002] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, published by Oxford University Press, **2002**.
- [Buckermann *et al.*, 1992] W.-A. Buckermann, W. Muller-Warmuth, *Glastech. Ber.*, **1992**, 65, 18
- [Bunker *et al.*, 1986] B.C. Bunker, G.W. Arnold, D.E. Day, P.J. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1986**, 87, 226-253, The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching
- [Bunker *et al.*, 1988] B.C. Bunker, D.R. Tallant, T.J. Headley, G.L. Turner, R.J. Kirkpatrick, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1988**, 29, (3), 106-120, The structure of leached sodium borosilicate glass
- [Bunker *et al.*, 1990] B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1990**, 31, (1), 30-41, Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structure
- [Bunker, 1994] B.C. Bunker, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1994**, 179, 300-308, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses
- [Buri *et al.*, 1982] A. Buri, D. Caferra, F. Branda, A. Marotta, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1982**, 23,(1), 37-40, relationship between composition and glass-transition temperature in Na₂O-M₂O₃-SiO₂ glasses (M=Ga, In, Sc, Y, La)
- [Cailleteau, 2008] C. Cailleteau, thèse de l'école Polytechnique, **2008**, Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium
- [Cao *et al.*, 1994] Y. Cao, A.N. Cormack, A.G. Clare, B. Bachra, A.C. Wright, R.N. Sinclair, A.C. Hannon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1994**, 177, 317-323, Points of contact between theory and experiment : a comparison of molecular dynamics and neutron diffraction results
- [Caurant *et al.*, 2009] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, *Glasses, Glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes*, **2009**, Nova Science Publishers
- [CEA] www.cea.fr
- [Chakraborty *et al.*, 1984] I.N. Chakraborty, J.E. Shelby, R.A. Condrate, *Journal of the American Ceramic Society*, **1984**, 67, (12), 782-785, Properties and structure of lanthanum borate glasses

- [Chakraborty *et al.*, 1985] I.N. Chakraborty, D.E. Day, J.C. Lapp, J.E. Shelby, *Journal of the American Ceramic Society*, **1985**, 68, (7), 368-371, Structure-Property relations in lanthanide borate glasses
- [CHESS] <http://chess.geosciences.enscm.fr/>
- [Clare *et al.*, 1992] A.G. Clare, B. Bachra, A.C. Wright, R.N. Sinclair, in L. Pye, W.C. Lacourse, H.J. Stevens (Eds), **1992**, *the Physics of Non-Crystalline Solids*, Taylor and Francis, London, p.48
- [Clark *et al.*, 1992] D.E. Clark, B.K. Zaitos, Chap.3, Corrosion testing and characterization, Corrosion of Glass, ceramics and Ceramics Superconductors, Noyes, **1992**
- [Clefs CEA, 2005-2006] Clefs CEA, n°53, **2005-2006**, Déchets radioactifs, des solutions en progrès continu
- [Coon et Shelby, 1994] J. Coon, J.E. Shelby, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1994**, 35, (2), 47-51, Formation and properties of sodium lanthanum silicate-glasses
- [Condrate, 1994] R.A. Condrate Sr, *Key Engineering Materials*, **1994**, 94-95, 209-232, Infrared and Raman spectra of glasses containing rare earth ions
- [Costa *et al.*, 1996] V.C. Costa, M.J. Lochhead, K.L. Bray, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 783-790, Fluorescence Line-narrowing study of Eu^{3+} doped sol-gel silica: effect of modifying cations on the clustering of Eu^{3+}
- [Culea *et al.*, 2001] E. Culea, I. Bratu, *Acta Mater.*, **2001**, 49, 123-125, Infrared spectroscopic and magnetic behaviour of $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses
- [de Bonfils, 2007] J. De Bonfils, thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, **2007**, Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés-Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires
- [Dell *et al.*, 1983] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1983**, 58, 1-16, ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses of high soda content
- [Devreux *et al.*, 2004] F. Devreux, A. Ledieu, P. Barboux, Y. Minet, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 343, 13-25, Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations
- [Doremus, 1975] R.H. Doremus, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1975**, 19, 137-144, Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface
- [Du et Stebbins, 2003] L.-S. Du, J.F. Stebbins, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 10063-10076, Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-Resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study
- [Du et Stebbins, 2005] L.S. Du, J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2005**, 351, 3508-3520, Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{17}O NMR study

- [Du et Cormack, 2005] J. Du, A.N. Cormack, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2005**, 351, 2263-2276, The structure of erbium doped sodium silicate glasses
- [Duddridge *et al.*, 2003] A. Duddridge, D. Holland, S.M. Dixon, C.R. Scales, *Glass Technol.*, **2003**, 44, (2), 85-89, Boron and silicon speciation in waste simulant doped borosilicate glasses using multinuclear MAS-NMR
- [Dupree *et al.*, 1984] R. Dupree, D. Holland, P.W. McMillan, R.F. Pettifer, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1984**, 68, (2-3), 399-410, The structure of soda-silica glasses: a Mas NMR study
- [Dyamant *et al.*, 2008] I. Dyamant, E. Korin, J. Hormadaly, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354, 3135-3141, Thermal and some physical properties of glasses in the La_2O_3 - CaO - B_2O_3 ternary system
- [Ellison *et al.*, 1990] A.J.G. Ellison, P.C. Hess, *Journal of Geophysical research*, **1990**, 95, (10), 15717-15726, Lanthanides in silicate glasses: a vibrational spectroscopic study
- [Engelhardt *et al.*, 1985] G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F.G. Wishmann, M. Mägi, A. Samoson, E. Lippmaa, *Phys. Chem. Glasses*, **1985**, 26, 157-165, Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance
- [Eurachem] Guide EURACHEM / CITAC : Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, deuxième édition
- [Feng et Barkatt, 1988] X. Feng, A. Barkatt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1988**, 112, 543-554, Structural thermodynamic model for the durability and viscosity of nuclear waste glasses
- [Fujita *et al.*, 1997] K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 81, (2), 924-930, Fluorescence line narrowing spectroscopy of Sm^{2+} and Eu^{3+} in sodium borate glasses
- [Galoisy *et al.*, 1999] L. Galoisy, E. Pélegrin, M.A. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, *Journal of the American Ceramic Society*, **1999**, 82, (8), 2219-2224, Evidence for 6-Coordinated Zirconium in inactive nuclear waste glasses
- [Galeneer, 1982] F.L. Galeneer, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1982**, 49, 53-62, Planar rings in vitreous silica
- [Gaskell *et al.*, 1991] P.H. Gaskell, M.C. Eckersley, A. C. Barnes, P. Chieux, *Nature*, **1991**, 350, 675-677, Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass
- [Gatterer *et al.*, 1997] K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fritzer, *Physics and Chemistry of glasses*, **1997**, 38, (6), 293-299, Structural information in the optical spectra of Eu^{3+} doped glasses from the ternary system Na_2O - B_2O_3 - SiO_2
- [Gatterer *et al.*, 1998] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H.P. Fritzer, S. Arafa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1998**, 231, 189-199, Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na_2O - B_2O_3 - SiO_2

- [Gauthier et al., 2000]** A. Gauthier, P. Le Coustumer, M. Motelica, O.F.X. Donard, *Waste Management*, **2000**, 20, 731-739, Real time alteration of a nuclear waste glass and remobilization of lanthanide into an interphase
- [Gee et al., 1995]** B. Gee, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1995**, 5, (1), 113-122, ^{23}Na nuclear magnetic resonance spin echo decay spectroscopy of sodium silicate glasses and crystalline model compounds
- [Gee et al., 1997]** B. Gee, M. Janssen, H. Eckert, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1997**, 215, 41-50, Local cation environments in mixed alkali silicate glasses studied by multinuclear single and double resonance magic-angle spinning NMR
- [Geneste et al., 2006]** G. Geneste, F. Bouyer, S. Gin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352, 3147-3152, Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles
- [Godon et al., 2004]** N. Godon et al., Rapport technique DTCD/2004/06, Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires, **2004**
- [Grambow, 1992]** B. Grambow, Chap.5. Geochemical approach to glass dissolution, Corrosion of Glass, ceramics, and ceramics superconductors: principles, **1992**
- [Greaves et al., 1981]** G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S.J. Gurman, *Nature* (London), **1981**, 293, 611-616, Local structure of silicate glasses
- [Greaves, 1985]** G.N. Greaves, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1985**, 71, 203-217, EXAFS and the structure of glass
- [Greaves et al., 1991]** G.N. Greaves, S.J. Gurman, C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, S. Houde-Walter, C.M.B. Henderson, B.R. Dobson, *Philos. Mag. A*, **1991**, (5), 64, 1059-1072, A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses
- [Grimley et al., 1990]** D.I. Grimley, A.C. Wright, R.N. Sinclair, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1990**, 119, (1), 49-64, Neutron scattering from vitreous silica IV. Time of flight diffraction
- [Guy et al., 1999]** C. Guy, V. Daux, J. Schott, *Chemical Geology*, **1999**, 158, 21-35, Behaviour of rare earth elements during sea water / basalt interactions in the Mururoa Massif
- [Handbook]** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st edition
- [Hiet, 2009]** J. Hiet, thèse de l'université d'Orléans, **2009**, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides
- [Huang et Cormack, 1990]** C. Huang, A.N. Cormack, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 8180, The structure of sodium silicate glass
- [Huang et Cormack, 1991]** C. Huang, A.N. Cormack, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 3634, Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses
- [Icenhower et al., 2008]** J.P. Icenhower, B.P. McGrail, W.J. Shaw, E.M. Pierce, P. Nachimuthu, D.K. Shuh, E.A. Rodriguez, J.L. Steele, *Geochimica et Cosmochimica Acta*,

2008, 72, 2767-2788, Experimentally determined dissolution kinetics of Na-rich borosilicate glass at far from equilibrium conditions : implications for Transition State Theory

[**Iler, 1985**] R.K. Iler, The Chemistry of silica, Wiley, **1985**

[**Jantzen et Plodinec, 1984**] C.M. Jantzen, M.J. Plodinec, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1984**, 67, 207-223, Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability

[**Jantzen, 1992**] C.M. Jantzen, Chap.6. Thermodynamic approach to glass corrosion, Corrosion of Glass, ceramics, and ceramics superconductors: principles, Noyes, **1992**

[**Jégou, 1998**] C. Jégou, Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique, thèse Montpellier II, **1998**

[**Jollivet et al., 2005**] P. Jollivet, C. Lopez, C. Den Auwer, E. Simoni, *Journal of Nuclear Materials*, **2005**, 346, 253-265, Evolution of the local environment of cerium and neodymium during simplified SON 68 glass alteration

[**Jollivet et al., 2007**] P. Jollivet, C. Den Auwer, J.M. Delaye, E. Simoni, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2007**, 353, 344-353, Evolution of the local environment of lanthanum during simplified SON68 glass leaching

[**Kajinami et al., 2006**] A. Kajinami, M. Nakamura, S. Deki, *Journal of Alloys and Compounds*, **2006**, 408-412, 1238-1241, Composition dependence of local structure in lanthanoborate glasses

[**Kamitsos et al., 1987**] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1073-1079, Vibrational spectra of Magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and Mid-Infrared investigation of the network structure

[**Krol et Smets, 1984**] D.M. Krol, B.M.J. Smets, *Physics and Chemistry of glasses*, **1984**, 25, (5), 119-125, Group III ions in sodium silicate glass. Part 2. Raman study

[**Larsen et al., 2002**] F.H. Larsen, I. Farnan, *Chemical Physics Letters*, **2002**, 357, (5-6), 403-408, Si-29 and O-17 (Q) CPMG – MAS solid state NMR experiments as an optimum approach for half-integer nuclei having long T-1 relaxation times

[**Lavín et al., 2001**] V. Lavín, P. Babu, C.K. Jayasankar, I.R. Martín, V.D. Rodríguez, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, 115, 23, 10935-10944, On the local structure of Eu³⁺ ions in oxyfluoride glasses. Comparison with fluoride and oxide glasses

[**Lavín et al., 2003**] V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, V.D. Rodríguez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 319, 200-216, Optical spectroscopy analysis of the Eu³⁺ ions local structure in calcium diborate glasses

[**Ledieu, 2004**] A. Ledieu, thèse de l'école Polytechnique, **2004**, Altération par l'eau des verres borosilicatés : Expériences, modélisation et simulations Monte Carlo

- [Lee *et al.*, 2003] S.K. Lee, B.O. Mysen, G.D. Cody, *Physical Review B*, **2003**, 68, 214206, Chemical order in mixed-cation silicate glasses and melts
- [Lee *et Stebbins*, 2003] S.K. Lee, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3141-3148, Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts
- [Lee *et Stebbins*, 2009] S.K. Lee, J.F. Stebbins, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2009**, 73, 1109-1119, Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: an ^{17}O NMR study
- [Leturcq *et al.*, 1999] G. Leturcq, G. Berger, T. Advocat, E. Vernaz, *Chemical Geology*, **1999**, 160, 39-62, Initial and long-term dissolution rates of aluminosilicate glasses enriched with Ti, Zr and Nd
- [Li *et al.*, 2001 a] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 292, 167-176, Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses
- [Li *et al.*, 2001 b] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M. Strachan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 283, 237-245, Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses
- [Li *et al.*, 2001 c] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M. Strachan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 281, 189-197, Gadolinium solubility in peraluminous borosilicate glasses
- [Lippmaa *et al.*, 1984] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102, 4889-4893, Structural studies of silicates by solid-state High-Resolution ^{29}Si NMR
- [Lochhead *et al.*, 1995] M.J. Lochhead, K.L. Bray, *Physical Review B*, **1995**, 52, (22), 15763-15775, High-pressure fluorescence line narrowing of Eu(III)-doped sodium disilicate glass
- [Lopez *et al.*, 2003] C. Lopez, X. Deschanel, J.M. Bart, J.M. Boubals, C. Den Auwer, E. Simoni, *Journal of Nuclear Materials*, **2003**, 312, 76-80, Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses
- [McGrail *et al.*, 1997] B.P. McGrail, W.L. Ebert, A.J. Bakel, D.K. Peeler, *Journal of Nuclear Materials*, **1997**, 249, 175-189, Measurement of kinetic rate law parameters on a Na-Ca-Al borosilicate glass for low-activity waste
- [McMillan, 1984] P. McMillan, *American Mineralogist*, **1984**, 69, 622-644, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy
- [Maekawa *et al.*, 1991] H. Maekawa, T. Maekawa, T. Yokokawa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1991**, 127, 53-64, The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR
- [Maekawa *et al.*, 1997] H. Maekawa, T. Nakao, S. Shimokawa, T. Yokokawa, *Phys. Chem. Minerals*, **1997**, 24, 53-65, Coordination of sodium ions in $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ melts: a high temperature ^{23}Na NMR study

- [Mägi *et al.*, 1984] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 1518-1522, Solid-state High-Resolution Silicon-29 Chemical shifts in silicates
- [Marcus *et al.*, 1991] M.A. Marcus, A. Polman, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1991**, 136, 260, Local structure around Er in silica and sodium silicate glasses
- [Massiot *et al.*, 1990] D. Massiot, C. Bessada, J.P. Coutures, F. Taulelle, *Journal of Magnetic Resonance*, **1990**, 90, (2), 231-242, A quantitative study of ^{27}Al MAS NMR in crystalline YAG
- [Matson *et al.*, 1983] D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1983**, 58, (2-3), 323-352, The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation
- [Melman *et al.*, 1991] H. Melman, S.H. Garofalini, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1991**, 134, (1-2), 107-115, Microstructural evaluation of simulated sodium silicate glasses
- [Ménard *et al.*, 1998] O. Ménard, T. Advocat, J.P. Ambrosi, A. Michard, *Applied Geochemistry*, **1998**, 13, 105-126, Behaviour of actinides (Th, U, Np and Pu) and Rare earths (La, Ce and Nd) during aqueous leaching of a nuclear glass under geological disposal conditions
- [Mitsawa *et al.*, 1980] M. Mitsawa, D.L. Price, K. Suzuki, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1980**, 37, (1), 85-97, The short-range structure of alkali disilicate glasses by pulsed neutron total scattering
- [Mohapatra *et al.*, 2010] M. Mohapatra, R.K. Mishra, C.P. Kaushik, S.V. Godbole, *Physica B*, **2010**, 405, 4790-4795, Photoluminescence investigations of rare earth (Eu and Gd) incorporated nuclear waste glass
- [Monographie DEN, 2008] Monographie DEN, ouvrage collectif, Le conditionnement des déchets nucléaires, **2008**
- [Monographie DEN, 2010] Monographie DEN, ouvrage collectif, La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire, **2010**
- [Monteil *et al.*, 2004] A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 348, 44-50, Clustering of rare-earth in glasses, aluminium effect: experiments and modeling
- [Mozzi *et al.*, 1969] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 164-172, The structure of vitreous silica
- [Murdoch *et al.*, 1985] J.B. Murdoch, J.F. Stebbins, I.S.E. Carmichael, *American Mineralogist*, **1985**, 70, 332-343, High-resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations

- [Nanba *et al.*, 2004] T. Nanba, M. Nishimura, Y. Miura, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68, (24), 5103-5111, A theoretical interpretation of the chemical shift of ^{29}Si NMR peaks in alkali borosilicate glasses
- [Nesbitt *et al.*, 2011] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, G.S. Henderson, R. Ho, K.N. Dalby, Y. Huang, Z. Yan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2011**, 357, 170-180, Bridging, non-bridging and free (O^{2-}) oxygen in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses: an X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study
- [Newell *et al.*, 1989] R.G. Newell, B.P. Feuston, S.H. Garofalini, *J. Mater. Res.*, **1989**, 4, 434-439, The structure of sodium trisilicate glass via molecular dynamics employing three-body potentials
- [Nogami *et al.*, 2000] M. Nogami, T. Nagakura, T. Hayakawa, *Journal of Luminescence*, **2000**, 86, 117-123, Site-dependent fluorescence and hole-burning spectra of Eu^{3+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses
- [Olivier *et al.*, 2001] L. Olivier, X. Yuan, A.N. Cormack, C. Jager, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 293-295, 53-66, Combined ^{29}Si double quantum NMR and MD simulation studies of network connectivities of binary $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses: new prospects and problems
- [Ollier *et al.*, 2001] N. Ollier, G. Panczer, B. Champagnon, G. Boulon, P. Jollivet, *Journal of Luminescence*, **2001**, 94-95, 197-201, Europium as a luminescent probe of an aluminoborosilicate nuclear glass and its weathering gels
- [Ollier, 2002] N. Ollier, thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, **2002**, Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON 68 et leurs produits d'altération : spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium
- [Ollier *et al.*, 2003] N. Ollier, G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon, T. Charpentier, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 328, 207-214, Structural features of a Eu^{3+} doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching
- [Ollier *et al.*, 2004] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Wallez, D. Ghaleb, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 341, 26-34, A Raman and MAS NMR study of mixed alkali Na-K and Na-Li aluminoborosilicate glasses
- [Ollier *et al.*, 2011] N. Ollier, J.-L. Doualan, V. Pukhkaya, T. Charpentier, R. Moncorgé, S. Sen, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2011**, 357, (3), 1037-1043, Evolution of Yb^{3+} environment and luminescence properties under ionizing irradiation in aluminoborosilicate glasses
- [Oomen *et al.*, 1989] E.W.J.L. Oomen, A.M.A. van Dongen, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1989**, 111, 205-213, Europium (III) in oxide glasses - Dependence of the emission spectrum upon glass composition
- [Pakhomov *et al.*, 1972] V.I. Pakhomov, G.I. Sil'nitskaya, A.V. Medvedev, B.F. Dzhurinskii, *Neorg. Mater.*, **1972**, 8, (7), 1107-1110, Crystal structure of Neodymium metaborates

- [**Park et al., 2002**] B. Park, H. Li, L.R. Corrales, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1999**, 297, 220-238, Molecular dynamics simulation of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses: the structural role of La^{3+} cations
- [**Parkinson et al., 2007**] B.G. Parkinson, D. Holland, M.E. Smith, A.P. Howes, C.R. Scales, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2007**, 19, 415114 (12pp), The effect of oxide additions on medium-range order structures in borosilicate glasses
- [**Paul, 1977**] A. Paul, *Journal of Materials Science*, **1977**, 12, 2246-2268, Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach
- [**Peng et al., 2005**] A. Peng, E. Xie, C. Jia, R. Jiang, H. Lin, *Materials Letters*, **2005**, 59, 3866-3869, Photoluminescence properties of $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ thin films deposited on different substrates
- [**Perret et al., 2003**] D. Perret, J.L. Crovisier, P. Stille, G. Shields, U. Mäder, T. Advocat, K. Schenk, M. Chardonens, *Applied Geochemistry*, **2003**, 18, 1165-1184, Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour
- [**Pierce et al., 2007**] E.M. Pierce, B.P. McGrail, P.F. Martin, J. Marra, B.W. Arey, K.N. Geiszler, *Applied Geochemistry*, **2007**, 22, 1841-1859, Accelerated weathering of high-level and plutonium-bearing lanthanide borosilicate waste glasses under hydraulically unsaturated conditions
- [**Poulsen et al., 1995**] H.F. Poulsen, J. Newefeind, H.-B. Neumann, J.R. Schneider, M.D. Zeidler, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1995**, 188, (1-2), 63-74, Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction
- [**Pucker et al., 1996**] G. Pucker, K. Gatterer, H.P. Fritzer, M. Bettilleni, M. Ferrari, *Physical Review B*, **1996**, 53, (10), 6225-6234, Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: evidence for two different site distributions
- [**Quintas, 2007**] A. Quintas, thèse Paris VI, **2007**, Etude de la structure et du comportement d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare
- [**Rai et al., 1992**] D. Rai, A.R. Felmy, R.W. Fulton, J.L. Ryan, *Radiochimica Acta*, **1992**, 58/59, 9-16, Aqueous chemistry of Nd in borosilicate glass/water systems
- [**Rana et Douglas, 1961 a**] M.A. Rana, R.W. Douglas, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1961**, 2, (6), 179-195, The reaction between glass and water. Part I. Experimental methods and observations
- [**Rana et Douglas, 1961 b**] M.A. Rana, R.W. Douglas, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1961**, 2, (6), 196-205, The reaction between glass and water. Part 2. Discussion of the results
- [**Reisfeld et al., 1983**] R. Reisfeld, E. Greenberg, R.N. Brown, M.-G. Drexhage, C.K. Jorgensen, *Chemical Physics Letters*, **1983**, 95, (2), 91-94, Fluorescence of europium III in a fluoride glass containing zirconium

- [Ribet *et al.*, 2004] S. Ribet, I.L. Pegg, S. Gin, P. Frugier, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2004**, 824, 309-314, Compositional effects on the long-term durability of nuclear waste glasses: a statistical approach
- [Robinet, 2006] L. Robinet, thèse Université Pierre et Marie Curie et University of Edinburgh, **2006**, The role of organic pollutants in the alteration of historic soda silicate glasses
- [Rruff] Base de données Rruff, www.rruff.info
- [Schaller et Stebbins, 1998] T. Schaller, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 10690-10697, The structural role of lanthanum and yttrium in aluminosilicate glasses: a ^{27}Al and ^{17}O MAS NMR study
- [Schaller *et al.*, 1999] T. Schaller, J.F. Stebbins, M.C. Wilding, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1999**, 243 (2-3), 146-157, Cation clustering and formation of free oxide ions in sodium and potassium lanthanum silicate glasses: nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopies findings
- [Scheetz *et al.*, 1985] B.E. Scheetz, W.P. Freeborn, D.K. Smith, C. Anderson, M. Zolensky, W.B. White, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, *Proceedings of the eighth International Symposium*, **1985**, 123-134, The role of boron in monitoring the leaching of borosilicate glass waste forms.
- [Schneider *et al.*, 2003] J. Schneider, V.R. Mastelaro, E.D. Zanotto, B.A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, A.C. Wright, H. Panepucci, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 325, 164-178, Q^n distribution in stoichiometric silicate glasses: thermodynamic calculations and ^{29}Si high resolution NMR measurements
- [Scholze, 1982] H. Scholze, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1982**, 52, 91-103, Chemical durability of glasses
- [Sen et Stebbins, 1995] S. Sen, J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1995**, 188, 54-62, Structural role of Nd^{3+} and Al^{3+} cations in SiO_2 glass: a ^{29}Si MAS-NMR spin-lattice relaxation, ^{27}Al NMR and EPR study
- [Sen, 2000] S. Sen, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 261, 226-236, Atomic environment of high-field strength Nd and Al cations as dopants and major components in silicate glasses: a Nd L_{III} -edge and Al K-edge X-ray absorption spectroscopic study
- [Shannon, 1976] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **1976**, A32, 751-767, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides
- [Shelby, 1994] J.E. Shelby, *Key Engineering Materials*, **1994**, 94-95, 1-42, Rare Earths as major components in oxide glasses
- [Shelby, 1997] J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology, **1997**

- [Sicard *et al.*, 2004] L. Sicard, O. Spalla, P. Barboux, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 7702-7708, Study of the kinetics of glass alteration by Small-Angle X-ray Scattering
- [Silva *et al.*, 2009] E.N. Silva, M.R. Moura, A.P. Ayala, I. Guedes, G. Polla, D.R. Vega, D. Tobia, M.E. Saleta, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2009**, 40, 954-957, Vibrational modes of rare-earth formates
- [Smets et Krol, 1984] B.M.J. Smets, D.M. Krol, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1984**, 25, (5), 113-118, Group-III ions in sodium silicate glass. 1. X-ray photoelectron spectroscopy study
- [Smith *et al.*, 1995] M.E. Smith, S. Steuernagel, H.J. Whitfield, *Solid State nuclear Magnetic Resonance*, **1995**, 4, 313-316, ¹⁷O Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance of CaCO₃
- [Soules, 1979] T.F. Soules, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 4570-4578, a molecular dynamics calculation of the structure of sodium silicate glasses
- [Spalla *et al.*, 2003] O. Spalla, S. Lyonnard, F. Testard, *Journal of Applied Crystallography*, **2003**, 36, 338-347, Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium
- [Spalla *et al.*, 2004] O. Spalla, P. Barboux, L. Sicard, S. Lyonnard, F. Bley, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 347, 56-68, Influence of insoluble elements on the nanostructure of water altered glasses
- [Stanworth, 1971] J.E. Stanworth, *Journal of the American Ceramic Society*, **1971**, 54, (1), 61-63, Oxide glass formation from the melt
- [Stebbins, 1988] J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 106, (1-3), 359-369, Effects of temperature and composition on silicate glass structure and dynamics : Si-29 NMR study
- [Stebbins, 1998] J.F. Stebbins, *Solid State Ionics*, **1998**, 112, 137-141, Cation sites in mixed-alkali oxide glasses: correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance
- [Tanaka *et al.*, 1994] M. Tanaka, G. Nishimura, T. Kushida, *Physical Review B*, **1994**, 49, (24), 16917-16925, Contribution of J mixing to the ⁵D₀-⁷F₀ transition of Eu³⁺ ions in several host matrices
- [Terashima *et al.*, 1997] K. Terashima, S. Tamura, S-H. Kim, T. Yoko, *Journal of the American Ceramic Society*, **1997**, 80, (11), 2903-2909, Structure and Nonlinear optical Properties of lanthanide borate glasses
- [Thévenet *et al.*, 2005] F. Thévenet, G. Panczer, P. Jollivet, B. Champagnon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2005**, 351, 673-677, Determination of the environment of lanthanide ions in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products – europium as a structural luminescent probe

- [Todoroki *et al.*, 1992] S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 72, (12), 5853-5860, Origin of inhomogeneous linewidth of Eu^{3+} fluorescence in several oxide glasses
- [Valle *et al.*, 2010] N. Valle, A. Verney-Carron, J. Sterpenich, G. Libourel, E. Deloule, P. Jollivet, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2010**, 74, 3412-3431, Elemental and isotopic (^{29}Si and ^{18}O) tracing of glass alteration mechanisms
- [Vessal *et al.*, 1996] B. Vessal, A.C. Wright, A.C. Hannon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 196, 233-238, alkali silicate glasses: interpreting neutron diffraction results using the molecular dynamics simulation technique
- [Vogel, 1985] W. Vogel, Chemistry of glass, **1985**
- [Wang *et al.*, 2010] M. Wang, J. Cheng, Q. Liu, P. Tian, M. Li, *Journal of Nuclear Materials*, **2010**, 400, 107-111, The effects of light rare earth on the chemical durability and weathering of Na_2O - CaO - SiO_2 glasses
- [Warren *et al.*, 1936] B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *Journal of the American Ceramic Society*, **1936**, 19, 202-206, Fourier analysis of X-ray patterns of vitreous SiO_2 and B_2O_3
- [Warren *et al.*, 1938] B.E. Warren, J. Bischoe, *Journal of the American Ceramic Society*, **1938**, 21, (7), 259-265, Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glass
- [Weber *et al.*, 1976] M.J. Weber, J.A. Paisner, S.S. Sussman, W.M. Yen, L.A. Riseberg, C. Brecher, *Journal of Luminescence*, **1976**, 12/13, 729-735, Spectroscopic studies of rare earth ions in glass using fluorescence line narrowing techniques
- [White, 1992] W.B. White, Chap. 1. Theory of corrosion of glass and ceramics, Corrosion of Glass, ceramics, and ceramics superconductors: principles, **1992**
- [Wright *et al.*, 1991] A.C. Wright, A.G. Clare, B. Bachra, R.N. Sinclair, A.C. Hannon, B. Vessal, *Tans. Am. Crystallog. Asso.*, **1991**, 27, 239
- [Xiao, 1981] S.Z. Xiao, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1981**, 45, 29-38, A discussion about the structural model of “nuclear magnetic resonance studies of glasses in the system Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 ”
- [Xue et Stebbins, 1993] X. Xue, J.F. Stebbins, *Phys. Chem., Minerals*, **1993**, 20, (5), 297-307, NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals
- [Yamashita *et al.*, 2003] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 331, 128-136, Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or $\text{M}'_2\text{O}$) 0.673SiO_2 $(0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ $x\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca , Sr and Ba , $\text{M}'=\text{Na}$ and K) glasses
- [Yin *et al.*, 2009] H. Yin, C. Zhang, L. Liu, G. Chen, B. Tang, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **2009**, 24, (4), 640-643, Glass-forming ability and chemical stability of magneto-optical glass heavily doped with rare earth oxide

- [**You et al., 2004**] H. You, M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 12003-12008, Optical properties and local structure of Eu^{3+} ions in sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses
- [**You et al., 2005**] H. You, M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13980-13984, Optical properties and valence change of europium ions in a sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass by femtosecond laser pulses
- [**Yu et al., 2007**] L. Yu, M. Nogami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2007**, 43, 355-360, Local structure and photoluminescent characteristics of Eu^{3+} in ZnO-SiO_2 glasses
- [**Yuan et Cormack, 2003**] X. Yuan, A.N. Cormack, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 319, (1-2), 31-43, Si-O-Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses
- [**Yun et Bray, 1978**] Y.H. Yun, P.J. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1978**, 27, 363-380, Nuclear Magnetic Resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
- [**Zachariasen, 1932**] W.H. Zachariasen, *Journal of the American Chemical Society*, **1932**, 54, 3841-3851, The atomic arrangement in glass
- [**Zachariasen, 1933**] W.H. Zachariasen, *J. Chem. Phys.*, **1933**, 3, 162-164, The vitreous state
- [**Zarzycki, 1991**] J. Zarzycki, Glasses and the vitreous state, **1991**
- [**Zhang et al., 2010**] Q. Zhang, X. Liu, Y. Qiao, B. Qian, G. Dong, J. Ruan, Q. Zhou, J. Qiu, D. Chen, *Optical materials*, **2010**, 32, (3), 427-431, Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere
- [**Zhu et al., 2010**] C. Zhu, A. Monteil, M. El-Jouad, N. Gaumer, S. Chaussedent, *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, 93, (4), 1039-1043, Influence of thermal treatment on optical and structure properties of europium-doped $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ glasses

Annexes

ANNEXE 1. PRINCIPES DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	229
ANNEXE 2. COMPOSITION DES VERRES	239
ANNEXE 3. SURFACES BET DES POUDRES DE VERRES	242
ANNEXE 4. DENSITES ET TRANSITIONS VITREUSES	243
ANNEXE 5. VITESSES RESIDUELLES	246

Annexe 1. Principes des techniques de caractérisation

I. LA SPECTROSCOPIE RMN

La RMN est uniquement possible pour des spins I non nuls. Les spins sont nuls pour les noyaux possédant un nombre de masse A et un numéro atomique Z tous les deux pairs (par exemple ^{12}C , ^{16}O ...). Le spin est entier pour les atomes ayant un nombre de masse A pair et un numéro atomique Z impair (^{14}N : $I=1$; ^{10}B : $I=3$...). Le spin est demi-entier pour les atomes ayant le nombre de masse A impair (^1H : $I=1/2$; ^{11}B : $I=3/2$...). Le Tableau 30 répertorie le spin et l'abondance naturelle des noyaux utilisés dans ce travail.

Tableau 30. Spin et abondance naturelle des noyaux ^1H , ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na et ^{29}Si

isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique γ ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
^1H	$1/2$	99,9	26,7
^{11}B	$3/2$	80,4	8,6
^{17}O	$5/2$	0,04	-3,6
^{23}Na	$3/2$	100	7,1
^{29}Si	$1/2$	4,7	-5,3

Comme les noyaux observables ont un spin non nul, ils possèdent un moment magnétique μ non nul. Ce moment magnétique est proportionnel à la constante gyromagnétique γ qui dépend de la nature de l'isotope sondé.

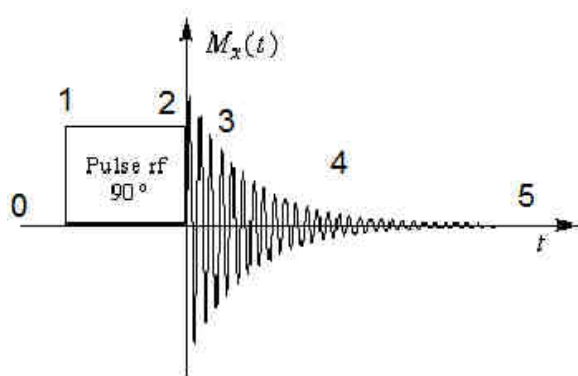


Figure 165. Séquence impulsionnelle de RMN

Lorsque les noyaux sont au repos, les différentes orientations du spin nucléaire sont dégénérées, c'est-à-dire qu'ils sont de même énergie, il n'y a pas d'absorption possible. Afin de faire de la RMN, il est nécessaire de lever la dégénérescence des niveaux des moments magnétiques (sous-niveaux Zeeman). Un champ magnétique statique B_0 est alors appliqué

(Instant 0). La direction de ce champ donne l'axe de quantification (Figure 165 et Figure 166).

Ensuite une onde électromagnétique (E_1 , B_1) est appliquée perpendiculairement au champ B_0 , c'est l'excitation (Instants 1 à 2). L'application de ce champ B_1 fait tourner l'aimantation et la met hors équilibre avec une composante non nulle dans le plan (x, y). Le système de spin est ensuite abandonné à sa propre évolution en l'absence de B_1 (fin de l'impulsion, instants 3 à 5) : deux phénomènes se produisent. Il y a précession (rotation) libre autour de B_0 - c'est la précession de Larmor - et on détecte le retour progressif de l'aimantation vers l'axe Oz suivant le plan (x, y), c'est la relaxation.

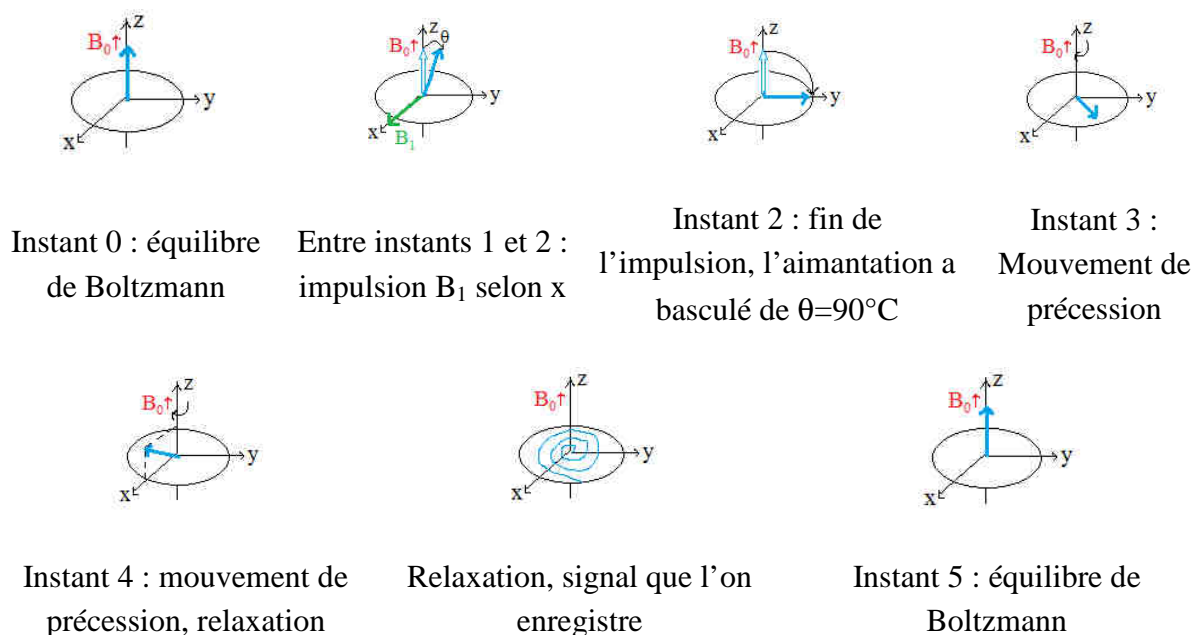


Figure 166. Principe de la RMN

Le signal de précession libre ou FID (Free Induction Decay) est enregistré. Puis, grâce à une transformée de Fourier qui convertit le signal temporel en fréquence, le spectre de RMN est obtenu.

Dans les solides, différents types d'interactions sont à prendre en compte :

-les interactions avec les champs externes : B_0 , B_1 , effet Zeeman...

-les interactions des champs internes :

-couplage spin-spin nucléaires

- couplage spin-électrons : blindage électronique : écrantage et interactions quadrupolaires

- couplage spin nucléaire - spin électronique pour les matériaux paramagnétiques.

Le **couplage spin-spin nucléaires** comprend les interactions dipolaires D qui sont les interactions à travers l'espace des moments magnétiques des spins voisins A et B et les

interactions J via les électrons des liaisons des spins voisins. Ces dernières interactions (J) sont négligeables en RMN du solide car elles sont faibles par rapport aux autres couplages observés.

Le **couplage spin-électrons** est constitué par le blindage électronique, c'est-à-dire l'effet d'écran produit par la circulation d'électrons autour du noyau ; et les interactions quadrupolaires. Les interactions quadrupolaires sont présentes uniquement pour les spins I supérieur à $\frac{1}{2}$, ces interactions sont prédominantes en RMN du solide. Si le spin I est supérieur à $\frac{1}{2}$ alors une répartition non sphérique des charges nucléaires, mais plutôt axiale (ellipsoïde), est observée.

Dans le cas de la RMN du solide, comme les échantillons sont solides, les interactions sont toujours anisotropes. (Dans le liquide, l'interaction est moyennée par le mouvement et il ne reste que la composante isotrope.) Ceci se traduit par un élargissement des spectres. Afin d'obtenir une meilleure résolution, et de supprimer cette anisotropie (au moins au premier ordre pour les noyaux quadrupolaires), une rotation dite à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) est appliquée (Figure 167). L'échantillon subit une rotation rapide autour d'un axe qui forme un angle $\beta=54,7^\circ$ avec B_0 . Cet angle correspond à la solution de l'équation $3\cos^2\beta-1=0$ du polynôme de Legendre, ainsi on obtient un système axial similaire à un système liquide où ne subsiste plus que la composante isotrope des couplages. Ceci n'est vrai que si la fréquence de rotation est suffisamment élevée.

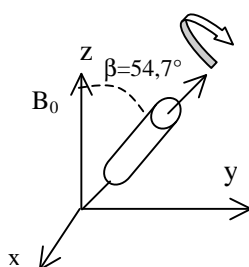


Figure 167. Principe de la RMN MAS (Magic Angle Spinning)

En effet, plus la rotation est rapide et plus le couplage dipolaire disparaît. Parfois, la rotation n'est pas suffisamment importante, c'est pour cela que les bandes de rotation (souvent signalées par *) peuvent être visibles : ce sont des répliques du signal isotrope.

Pour obtenir un spectre bien résolu même lorsque le spin I est supérieur à $\frac{1}{2}$ (interaction quadrupolaire), il est parfois nécessaire de faire intervenir une seconde dimension, ce qui est souvent le cas en RMN de ^{17}O . On obtient des spectres MQ MAS (MQ : multiquanta) : une dimension conserve l'élargissement dû aux interactions quadrupolaires et est équivalente à une version un peu déformée du spectre MAS (1D) tandis que l'autre dimension (isotrope) est sans élargissement quadrupolaire et possède une résolution plus élevée.

II. LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui nécessite peu de préparation pour l'échantillon. Le principe de la diffusion Raman est basé sur l'interaction rayonnement - matière (Figure 168) : lors de l'excitation par un faisceau monochromatique, la majorité des photons est absorbée, transmise ou réfléchi et une toute petite partie des photons est diffusée.

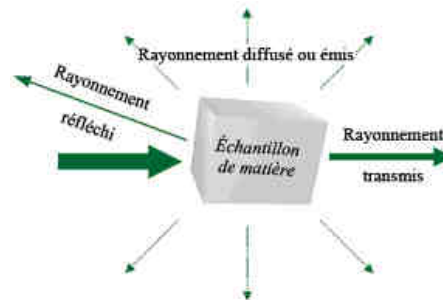


Figure 168. Interactions matière et rayonnements

Parmi les photons diffusés, la majorité d'entre eux possède la même fréquence ν_0 que la raie excitatrice : on parle alors de diffusion **Rayleigh** (diffusion élastique). Néanmoins, une petite partie des photons diffusés (moins d'un millième des photons diffusés [Delhaye *et al.*, 1999]) connaît un changement de fréquence : c'est l'effet Raman (diffusion inélastique). Deux cas existent :

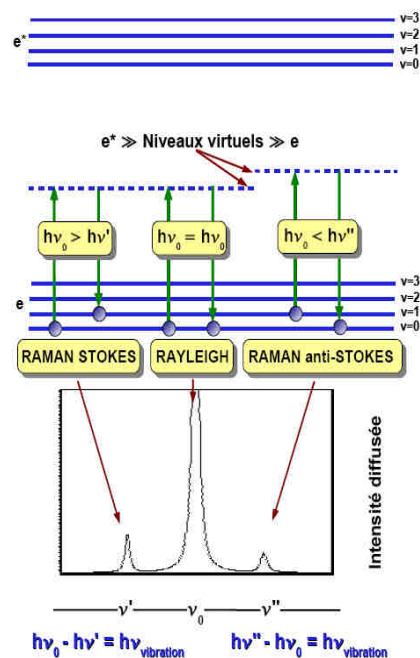


Figure 169. Raies Stokes, anti-Stokes et Rayleigh

- La raie **Stokes** :

Le photon donne une partie de son énergie à la molécule qui est alors portée à un niveau vibrationnel d'énergie plus élevée : il y a création d'un phonon. Les photons diffusés possèdent une plus petite énergie (et sont émis à une longueur d'onde plus grande) : la fréquence est décalée par rapport à ν_0 .

- La raie **Anti-Stokes** :

Le photon capte une partie de l'énergie de la molécule, il y a absorption d'un phonon et la molécule va être portée à un niveau vibrationnel plus faible. Les photons diffusés possèdent une plus grande énergie (et émettent à une longueur d'onde plus petite) : la fréquence est décalée par rapport à ν_0 .

Il est à noter que les raies Stokes sont plus intenses que les raies Anti-Stokes car l'intensité des transitions dépend du nombre de molécules dans l'état initial. Le niveau fondamental est le plus peuplé. Pour les raies Stokes, l'état initial des molécules correspond au niveau fondamental.

La mesure de la fréquence de vibration (en cm^{-1}) est obtenue en mesurant le déplacement de la longueur d'onde diffusée par rapport à la longueur d'onde incidente, c'est pour cela que l'on parle de décalage Raman.

II.1. MODES DE VIBRATION

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie Infrarouge (IR), par ailleurs, toutes deux sont basées sur la vibration des molécules. Néanmoins, les modes observés en IR et en Raman peuvent être communs ou différents : pour l'infrarouge, les modes de vibration actifs sont ceux avec la dérivée du moment dipolaire $\vec{\mu}$ par rapport au vecteur propre de déplacement Q , $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0$, non nulle ; pour le Raman, ceux avec la dérivée de la polarisabilité $\bar{\alpha}$ $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0$ non nulle. (La polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit sous l'effet du champ électrique.) Tous les modes de vibration ne sont pas visibles en spectroscopie Raman, comme pour la spectroscopie infrarouge, il existe des règles de sélection. Dans les verres où la symétrie est très basse, tous les modes sont plus ou moins actifs. Leur section efficace va cependant varier d'un mode et d'une espèce à l'autre.

Une bande donne différentes informations : sur la nature des groupements chimiques étudiés via la position de la bande, sur le désordre local (plus une bande est large et plus il y a du désordre) mais aussi sur les perturbations extérieures via le déplacement des bandes par rapport à leur position attendue (au sein de références).

Tableau 31. Propositions d'attributions des bandes Raman dans des environnements boratés, silicatés et borosilicatés

Décalage Raman (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
Environnement boraté		
300	Elongation Ln-O	
450-570	BO ₄ , élongation B-O-B	
600-650	Anneau métaborate, B-O-B	
700-730	Chaîne métaborate, B-O-B	
750-780	Anneaux avec BO ₄ , B-O-B	
820-850	Pyroborate, B-O-B	[Li <i>et al.</i> , 2001 a]
890-940	Orthoborate, B-O ⁻	
900-1000	BO ₄ , B-O-B	
1075-1150	Diborate, B-O-B, B-O ⁻	
1200-1300	Pyroborate, B-O ⁻	
1300-1600	Chaîne et anneaux métaborate	
1410	BO ₃ relié à unité BO ₄	[Akagi <i>et al.</i> , 2001]
1515	BO ₃ relié à unité BO ₃	
Environnement silicaté		
304-312	Elongation Ln-O	
430-440	Q ⁴	} déformation Si-O-Si
524-530	Q ³	
592-612	Q ²	
600	Q ³ mélangé avec rotation + élongation Q ⁴	
640	Q ² mélangé avec rotation + élongation Q ⁴	
670	Q ¹ mélangé avec rotation + élongation Q ⁴	
700	Q ¹	[Li <i>et al.</i> , 2001 a]
760-782	Cage SiO ₄	
850	Q ⁰	} élongation Si-O dans les tétraèdres
900	Q ¹	
940-950	Q ² -Ln	
950-1000	Q ²	
1000-1030	Q ³ -Ln	
1050-1100	Q ³	
1150-1200	Q ⁴	
Environnement borosilicaté		
515	Reedmergnerite	[Bunker <i>et al.</i> , 1990]
633	Danburite	

III. LA FLUORESCENCE

La fluorescence permet de sonder l'environnement local de la terre rare luminescente. La luminescence regroupe l'ensemble des émissions de lumière résultant de l'excitation d'un matériau. Elle peut être provoquée par différentes sources d'énergie : on parle ainsi de **photoluminescence**, par exemple, dans le cas d'une excitation par des radiations électromagnétiques... La photoluminescence repose sur deux principaux phénomènes physiques : l'**absorption** et la **désexcitation**, cette dernière s'effectuant par des processus radiatifs (émission de photons) et non radiatifs (émission de phonons).

Un matériau est tout d'abord excité par un rayonnement électromagnétique(1), le matériau absorbe ce rayonnement (2), puis pour se désexciter et retourner à son état stable, il émet à son tour un rayonnement (3). Il y a conversion d'énergie (Figure 170).

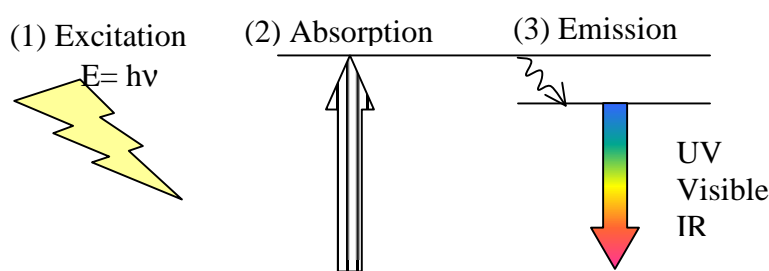


Figure 170. Définition d'un matériau luminescent

Il existe deux phénomènes différents :

- un premier qui est instantané : la fluorescence (c'est ce qui va nous intéresser)
- un second qui intervient avec un retard après l'excitation : la phosphorescence.

Pour qu'il y ait luminescence, différentes conditions doivent être requises. Les matériaux présentant cette propriété sont dopés avec des métaux de transition ou des terres rares.

Les lanthanides possèdent une structure électronique particulière qui leur confèrent leurs propriétés de luminescence : la couche $4f^n$ est optiquement active. Cette dernière est protégée par les couches 5s et 5p pleines. Cette caractéristique fait que les lanthanides sont peu perturbés par le milieu et qu'ils se comportent donc presque comme des ions libres. Néanmoins, les ions terres rares subissent l'influence du champ cristallin (ou champ de ligand) ce qui les rend, malgré tout, sensibles à l'environnement proche.

L'environnement de l'ion lanthanide conduit à une configuration perturbée de l'ion libre. L'Hamiltonien H_0 de l'ion libre Ln^{3+} s'exprime alors sous la forme suivante :

$$H_0 = H_{\text{configuration}} + H_{\text{électrostatique}} + H_{\text{spin-orbite}}$$

Avec $H_{\text{configuration}}$ correspondant à la distribution des électrons sur les orbitales de l'ion, $H_{\text{électrostatique}}$ qui est le terme d'interaction électrostatique entre les électrons : la **répulsion coulombienne** correspond à la première levée de dégénérescence et conduit aux termes

électroniques ^{2S+1}L . Cette interaction est traitée par approximation du champ central où chacun des électrons 4f bouge indépendamment autour du noyau dans le champ créé par le noyau. Les autres électrons créent un champ sphérique qui va donner un potentiel moyen applicable sur chacun des électrons. Les éclatements entre les termes sont typiquement de plusieurs 10^4 cm^{-1} .

$H_{\text{spin-orbite}}$ ou **couplage spin-orbite** correspond au couplage des moments L (moment orbital) et S (moment de spin) des ions terres rares, ce qui donne un moment magnétique angulaire total J . Il conduit aux multiplets $^{2S+1}L_J$. Si les couches électroniques 4f sont **moins** que demi-remplies, alors l'état fondamental est donné par $J=L-S$. Si les couches électroniques 4f sont **plus** que demi-remplies, alors l'état fondamental est donné par $J=L+S$. Lorsque la couche est à demi-pleine, il n'y a pas de couplage spin-orbite. C'est le cas des ions europium II et gadolinium III. L'éclatement des multiplets est d'environ 10^3 cm^{-1} .

Une fois l'ion libre introduit dans un solide, l'ion subit une interaction supplémentaire, celle du **champ cristallin**. Si cet effet est fort pour les métaux de transition, il est beaucoup plus faible pour les terres rares car les orbitales impliquées dans la liaison chimique sont les orbitales d (orbitales de valence). Cet effet est donc limité si l'on considère les transitions f-f (orbitales de cœur) des terres rares. La levée de dégénérescence induite par cet effet conduit à des sous-niveaux Stark, espacés de quelques 10^2 cm^{-1} .

Ainsi est obtenu l'Hamiltonien total $H = H_0 + H_{\text{champ cristallin}}$. L'ensemble de ces interactions est représenté sur la Figure 171

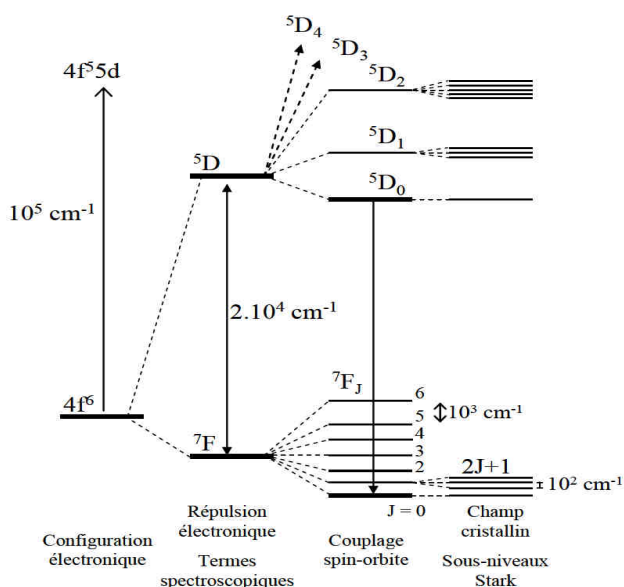


Figure 171. Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre ($4f^6$)

III.1. REGLES DE SELECTION

Certaines terres rares sont luminescentes du fait de leur couche 4f incomplète. Cette famille d'éléments subit peu l'effet du champ cristallin car les orbitales impliquées dans la liaison chimique sont les orbitales d (de valence) et non les orbitales f. Les couches 4f sont protégées par les couches 5s, 5p et 5d. La Figure 172 représente la probabilité de présence radiale des électrons des lanthanides en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.

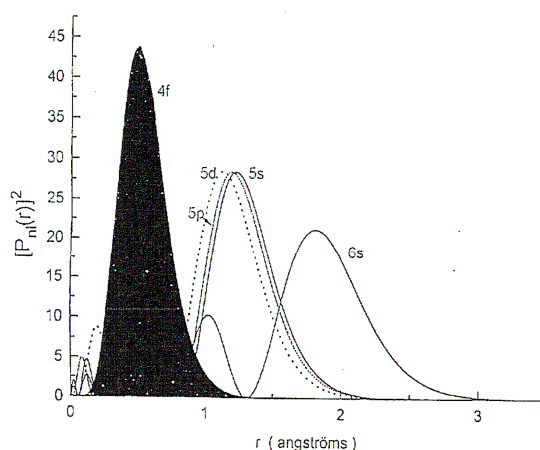


Figure 172. Extension radiale des orbitales pour les lanthanides

L'émission et l'absorption optiques permettent de caractériser les longueurs d'onde auxquelles s'effectuent les transitions électroniques entre les différents niveaux. Il existe des règles (Tableau 32) pour prévoir l'existence de ces transitions car elles ne sont pas toutes permises. Ces transitions sont de deux sortes :

- les transitions 'dipolaires magnétiques' : les niveaux émetteurs et récepteurs sont de même parité, ($\Delta l = 2n$)
- les transitions 'dipolaires électriques' : les niveaux émetteurs et récepteurs sont de parité opposées, ($\Delta l = 2n+1$)

Tableau 32. Règles de Laporte

Règles de Laporte	Transition dipolaire magnétique	Transition dipolaire électrique
Parité de l'opérateur	μ_{DM} : pair	μ_{DE} : impair
Règles sur le nombre quantique s	$\Delta s = 0$	$\Delta s = 0$
Règles sur le nombre quantique orbitaire l	$\Delta l = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$	$\Delta l = \pm 1, \pm 3 \dots$

Dans le cas des lanthanides, les transitions dipolaires électriques entre les niveaux issus de la configuration $4f^n$ sont théoriquement interdites par la règle de Laporte (transition

intraconfigurationnelles). Néanmoins, ces transitions existent la plupart du temps dans cette série car l'interdiction $\Delta l \neq 0$ est levée lorsque l'environnement de l'ion luminescent ne possède pas de centre de symétrie (c'est le cas pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion europium III pour des groupes de symétrie de type C_s , C_n et C_{nv}).

Sous l'effet du champ cristallin d'une structure ne possédant pas de centre de symétrie, les états de configuration $4f^n$ sont mélangés avec ceux de $4f^n - 5d$, de parité opposée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et on parle de transitions dipolaires électriques forcées.

Tableau 33. Règles de Judd-Ofelt

Judd-Ofelt	Transition dipolaire magnétique	Transition dipolaire électrique
Règles sur le nombre quantique orbitalaire l	$\Delta l = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$	$\Delta l = \pm 1, \pm 3 \dots$
Règles sur le moment angulaire de spin S	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
Règles sur le moment angulaire orbital L	$\Delta L = 0$	$\Delta L \leq 2l$
Règles sur le moment angulaire total J	$\Delta J = 0, \pm 1$ et transition $J=0 \rightarrow J'=0$ interdite	$\Delta J \leq 2l$ et si $J=0$, $\Delta J = \pm 2, \pm 4 \dots$

[Akagi *et al.*, 2001] R. Akagi, N. Ohtori, N. Umesaki, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 293-295, 471-746, Raman spectra of $K_2O-B_2O_3$ glasses and melts

[Bunker *et al.*, 1990] B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1990**, 31, (1), 30-41, Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structure

[Li *et al.*, 2001 a] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 292, 167-176, Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses

Annexe 2. Composition des verres

Les compositions théoriques (Th.) (%mol) des verres sont récapitulées ci-dessous. Les compositions de chacun des verres ont été vérifiées par ICP-AES.

Série 0Ca_xLa/Na : 60SiO₂ - 20B₂O₃ - (20-x)Na₂O - xLa₂O₃ (x=0, 1, 2, 4, 8 et 10)

(%mol)	0Ca0La/Na		0Ca1La/Na		0Ca2La/Na		0Ca4La/Na		0Ca8La/Na		0Ca10La/Na*	
	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP
SiO₂	60	61,9	60	62,1	60	62,4	60	60,1	60	59,2	60	58,0
B₂O₃	20	17,8	20	17,1	20	17,6	20	18,5	20	19,5	20	20,0
Na₂O	20	20,3	19	19,7	18	18,0	16	17,5	12	13,6	10	12,4
La₂O₃	0	-	1	1,1	2	2,0	4	3,9	8	7,7	10	9,6

* refroidi grâce à la méthode du marteau pilon (sinon verre inhomogène : couleur blanche)

Série xCa0La/Na : 60SiO₂ - 20B₂O₃ - (20-x)Na₂O - xCaO (x=0, 4, 8 et 10)

(%mol)	0Ca0La/Na		4Ca0La/Na		8Ca0La/Na		10Ca0La/Na	
	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP
SiO₂	60	61,9	60	62,2	60	62,7	60	61,9
B₂O₃	20	17,8	20	18,4	20	17,4	20	18,1
Na₂O	20	20,3	16	15,5	12	12,0	10	10,0
CaO	0	-	4	3,9	8	7,9	10	10,0

Série 4TR/Si : 56SiO₂ - 18B₂O₃ - 18Na₂O - 4CaO - 4TR₂O₃ (TR=La, Eu ou Nd)

(%mol)	4Eu/Si		4La/Si		4Nd/Si	
	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP
SiO₂	56	56,4	56	56,2	56	54,4
B₂O₃	18	17,2	18	18,1	18	19,5
Na₂O	18	18,4	18	17,9	18	17,5
CaO	4	4,4	4	4,0	4	4,7
Eu₂O₃	4	3,6	0,15	0,13	0,15	0,14
La₂O₃	-	-	3,85	3,6	-	-
Nd₂O₃	-	-	-	-	3,85	3,7

Série xLa/Si : (60-x)SiO₂ - 18B₂O₃ - 18Na₂O - 4CaO - xLa₂O₃ (x=0, 2, 4, 8, 12) dont 0,15%mol Eu₂O₃

(%mol)	0La/Si		2La/Si		4La/Si		8La/Si		12La/Si	
	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP
SiO₂	60	59,0	58	59,8	56	56,2	52	53,3	48	46,4
B₂O₃	18	17,4	18	16,4	18	18,1	18	16,8	18	16,5
Na₂O	18	19,0	18	18,3	18	17,9	18	19,0	18	20,6
CaO	4	4,4	4	3,5	4	4,0	4	3,5	4	5,4
Eu₂O₃	0,15	0,14	0,15	0,13	0,15	0,13	0,15	0,13	0,15	0,14
La₂O₃	-	-	1,85	1,8	3,85	3,6	7,85	7,2	11,85	10,9

Verre 0Ca : 56SiO₂ - 18B₂O₃ - 22Na₂O - 4La₂O₃ dont 0,15%mol Eu₂O₃

Composition analysée : 56,0SiO₂ - 16,6B₂O₃ - 22,8Na₂O - 4,4La₂O₃ - 0,2Eu₂O₃

Série xNa/Si : (60-x)SiO₂ - 18B₂O₃ - (18+x)Na₂O - 4CaO (x=0, 2, 4, 8) dont 0,15%mol Eu₂O₃

(%mol)	0Na/Si		2Na/Si		4Na/Si		8Na/Si	
	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP
SiO₂	60	59,0	58	57,5	56	55,2	52	52,1
B₂O₃	18	17,4	18	17,0	18	16,7	18	16,3
Na₂O	18	19,0	19,85	20,9	21,85	23,4	25,85	26,8
CaO	4	4,4	4	4,5	4	4,5	4	4,6
Eu₂O₃	0,15	0,14	0,15	0,07	0,15	0,14	0,15	0,14

Verres enrichis en ¹⁷O

(%mol)	Si5La/Na		4La/Si		10La/Si	
	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP
SiO₂	60	60,4	56	54,8	50	59,5
B₂O₃	0	-	18	16,6	18	11,9
Na₂O	35	35,0	18	19,7	18	13,9
CaO	0	-	4	5,3	4	4,5
La₂O₃	5	4,6	4	3,6	10	10,2

(%mol)	0Ca4La/Si		12Ca0La/Si		12Ca4La/Si	
	Th.	ICP	Th.	ICP	Th.	ICP
SiO₂	56	61,2	56	56,2	56	52,6
B₂O₃	18	14,5	18	10,2	18	16,2
Na₂O	22	19,9	14	14,4	10	10,7
CaO	-	-	12	19,2	12	16,0
La₂O₃	4	4,4	-	-	4	4,5

Annexe 3. Surfaces BET des poudres de verres

Les différentes surfaces spécifiques des poudres de verre sont répertoriées dans les tableaux ci-dessous. Les mesures ont été réalisées sous krypton (Conditions de dégazage : 4 ou 24 heures à 200°C sous 1 μm Hg au minimum) par la société PRIMEVERRE. Les surfaces spécifiques sont données à $\pm 10\%$.

Tableau 34. Surface spécifique (cm^2/g) des différentes poudres de verre

Série xLa/Si					
Verre	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si
80-125 μm	430	380	405	330	290
20-40 μm	1 525	1 385	1 385	1 120	985
5-10 μm	20 780	-	14 080	29 100	30 800

Série 4TR/Si			
Verre	4Eu/Si	4La/Si	4Nd/Si
80-125 μm	410	405	420
20-40 μm	1 415	1 385	1 120
5-10 μm	12 780	14 080	18 950

Série 0CaxLa/Na			
Verre	0Ca4La/Na	0Ca8La/Na	0Ca10La/Na
80-125 μm	410	385	445

Série xNa/Si			
Verre	2Na/Si	4Na/Si	8Na/Si
80-125 μm	420	400	385

Annexe 4. Densités et transitions vitreuses

I. MESURE DE DENSITE : PRINCIPE DE LA POUSSEE D'ARCHIMEDE

La densité de chacun des verres a été déterminée grâce à la méthode dite d'Archimède. Deux pesées sont effectuées. La masse $m_{\text{dans air}}$ apparente de l'échantillon est mesurée dans l'air (dont la poussée d'Archimède est négligée) et sa masse $m_{\text{dans solvant}}$ dans un solvant (dont la densité est connue en fonction de la température).

La densité est alors donnée par la formule suivante :

$$\rho_{\text{verre}} = \rho_{\text{solvant}} \frac{m_{\text{dans l'air}}}{m_{\text{dans l'air}} - m_{\text{dans solvant}}}$$

Les échantillons doivent être exempts de bulles pour donner une mesure correcte de la densité. La mesure de la densité de plusieurs échantillons d'un même verre permet de déceler d'éventuelles inhomogénéités. Dans notre cas, le solvant utilisé est de l'eau pure (deminéralisée) et l'expérience est reproduite six fois.

Les densités des différents verres synthétisés sont répertoriées dans le Tableau 35. L'ajout de terres rares provoque une hausse de la densité du matériau.

Tableau 35. Densité des verres synthétisés ($\pm 0,005$)

Séries xLa/Si et 4TR/Si							
Verre	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si	4Nd/Si	4Eu/Si
Densité	2,555	2,675	2,859	3,162	3,478	2,882	2,861

Série xNa/Si				
Verre	0Na/Si	2Na/Si	4Na/Si	8Na/Si
Densité	2,555	2,538	2,547	2,553

Série 0CaxLa/Na						
Verre	0Ca0La/Na	0Ca1La/Na	0Ca2La/Na	0Ca4La/Na	0Ca8La/Na	0Ca10La/Na
Densité	2,503	2,568	2,638	2,772	3,054	3,174

Série xCa0La/Na				
Verre	0Ca0La/Na	4Ca0La/Na	8Ca0La/Na	10Ca0La/Na
Densité	2,503	2,496	2,489	2,490

L'évolution de la densité en fonction de la composition verrière est représentée sur la Figure 173. L'ajout d'oxyde de lanthane, quelle que soit la substitution (à la place de SiO_2 ou de Na_2O) conduit toujours à une augmentation de la densité.

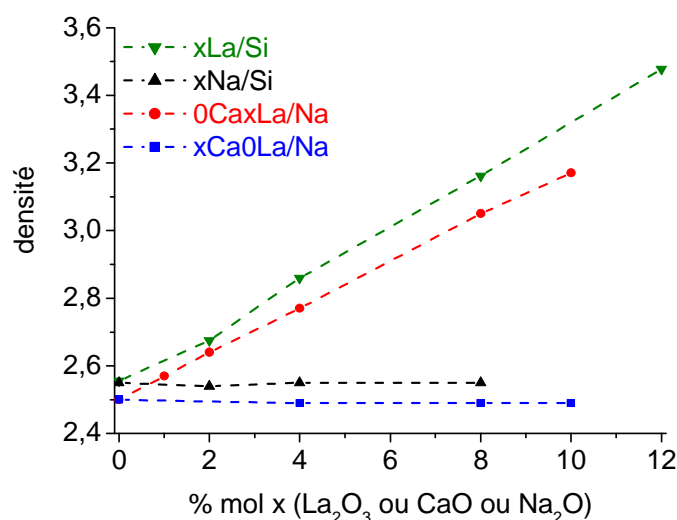


Figure 173. Evolution des densités des verres des différentes séries – Les pointillés servent de guide pour les yeux

II. MESURE DES TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE (T_g)

Les températures de transition vitreuse ont été mesurées sous argon. Le verre sous forme de poudre est placé dans une nacelle en alumine. Le programme de température est le suivant : un palier de 30 minutes à 30°C puis une rampe de 10°C/min jusqu'à 1000°C. Ensuite, la descente en température s'effectue avec une rampe théorique de 30°C/min.

Le Tableau 36 décrit les températures de transition vitreuse obtenues pour les différents verres. Pour la série au lanthane, la température de transition vitreuse est indépendante de la concentration en oxyde de lanthane. Ceci est cohérent avec la littérature lorsque la terre rare substitue la silice [Shelby, 1994]. Deux effets antagonistes sont à prendre en compte lorsque la substitution de la terre rare se fait sur le silicium : Tout d'abord, l'ajout de terre rare au détriment de silice induit une proportion plus faible de formateur, ce qui engendre une baisse du degré de réticulation du réseau vitreux et pourrait alors conduire à une baisse de la température de transition vitreuse T_g . Par ailleurs, le fait d'ajouter des terres rares est aussi connu pour augmenter la température de transition vitreuse (augmentation de la force de champ).

Tableau 36. Récapitulatif des températures de transition vitreuse des différents verres

Séries xLa/Si et 4TR/Si

Verre	0La/Si	2La/Si	4La/Si	8La/Si	12La/Si	4Nd/Si	4Eu/Si
T_g (°C)	574	572	579	574	578	579	587

Série xNa/Si

Verre	0Na/Si	2Na/Si	4Na/Si	8Na/Si
Tg (°C)	574	569	553	542

Série 0CaxLa/Na

Verre	0Ca0La/Na	0Ca1La/Na	0Ca2La/Na	0Ca4La/Na	0Ca8La/Na	0Ca10La/Na
Tg (°C)	573	574	575	586	602	608

Série xCa0La/Na

Verre	0Ca0La/Na	4Ca0La/Na	8Ca0La/Na	10Ca0La/Na
Tg (°C)	573	574	584	586

La Figure 174 rassemble les températures de transition vitreuse des différentes séries de verres en fonction de la composition verrière.

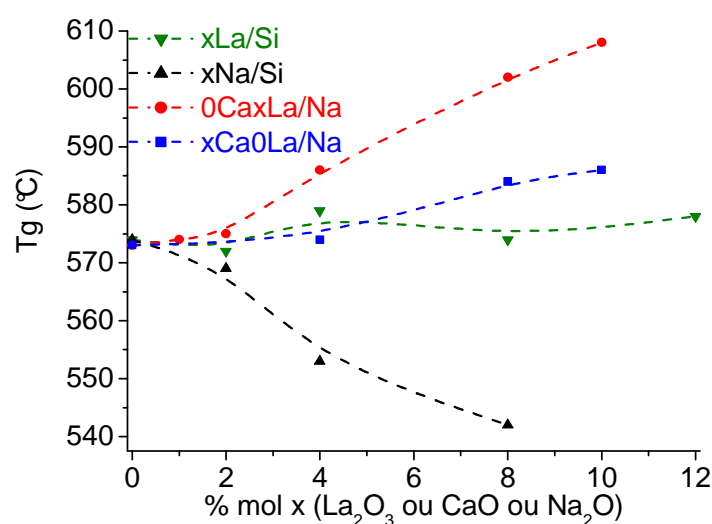


Figure 174. Evolution de la température de transition vitreuse pour les différentes séries de verre – Les pointillés servent de guide pour les yeux

Ainsi l'ajout d'oxyde de lanthane au détriment d'oxyde de sodium augmente cette température alors qu'elle reste relativement constante si la substitution est réalisée à la place de la silice. L'ajout d'oxyde de sodium contribue à la diminution de la température de la transition vitreuse.

[Shelby, 1994] J.E. Shelby, *Key Engineering Materials*, 1994, 94-95, 1-42, Rare Earths as major components in oxide glasses

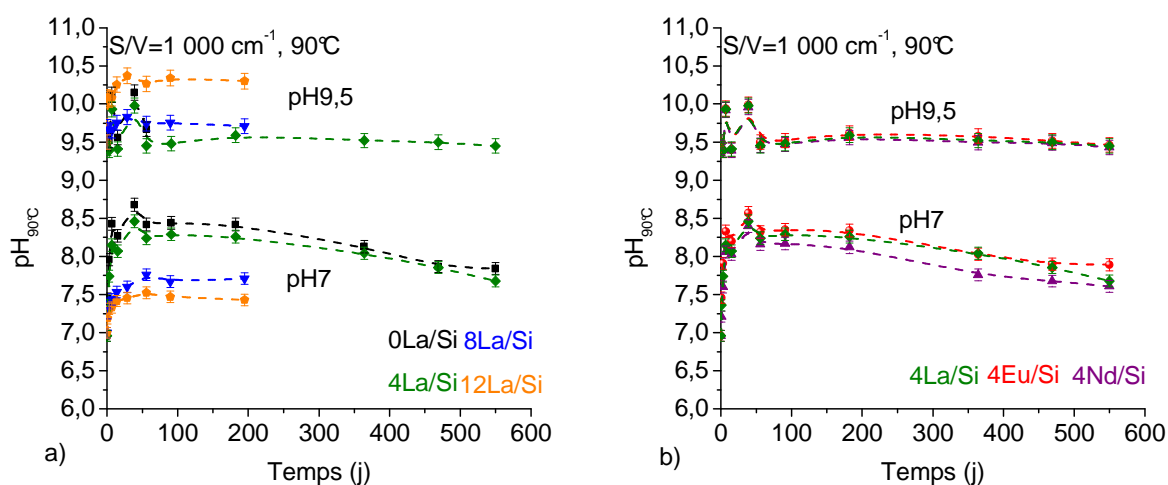
Annexe 5. Vitesses résiduelles

Les vitesses résiduelles permettent d'atteindre rapidement des progrès de réaction élevés. Pour cela, des ratios S/V élevés sont utilisés. Dans notre cas, elles ont été réalisées avec un $S/V = 1000 \text{ cm}^{-1}$, à 90°C et à pH7 (tamponné) et 9,5 (ajout de KOH) avec une granulométrie de poudre de verre de 5-10 μm . Les séries de verres étudiant la nature de la terre rare et la concentration en lanthane ont été ainsi altérées (exception faite du verre 2La/Si).

Du fait des épaisseurs relativement fines des pellicules d'altération et de la petite taille des grains, aucune caractérisation structurale n'a pu être réalisée.

I. EVOLUTION DU PH

Il restera délicat de comparer toutes les expériences entre elles car toutes ne sont pas au même pH. (Le pH influe fortement sur la concentration à saturation en silicium par exemple). Le pH a été mesuré lors de chaque échéance. Les courbes de pH pour les différentes altérations au cours du temps sont présentées dans la figure ci-dessous :



On remarquera notamment une hausse du pH pour les expériences lancées à pH7 tamponné ou à pH9,5. Si l'on pourra comparer les cinétiques en fonction de la nature de la terre rare (même pH), cela sera néanmoins délicat pour les cinétiques en fonction de la concentration en oxyde de lanthane (une unité pH d'écart).

II. ALTERATION A PH7

Comme en régime de chute de vitesse ($S/V=15 \text{ cm}^{-1}$), il apparaît une différence entre les pertes de masse normalisées de bore et de sodium : ce dernier est ainsi un meilleur traceur de l'altération que le bore.

II.1. EFFET DE LA CONCENTRATION EN LANTHANE

Les altérations à pH7 menées en régime résiduel pour la série de verres à teneur variable en oxyde de lanthane confirment les tendances observées en régime de chute de vitesse. Les pertes de masse normalisées en bore et en sodium ainsi que la concentration en silicium pour cette série de verre à pH7 est proposé sur la Figure 176.

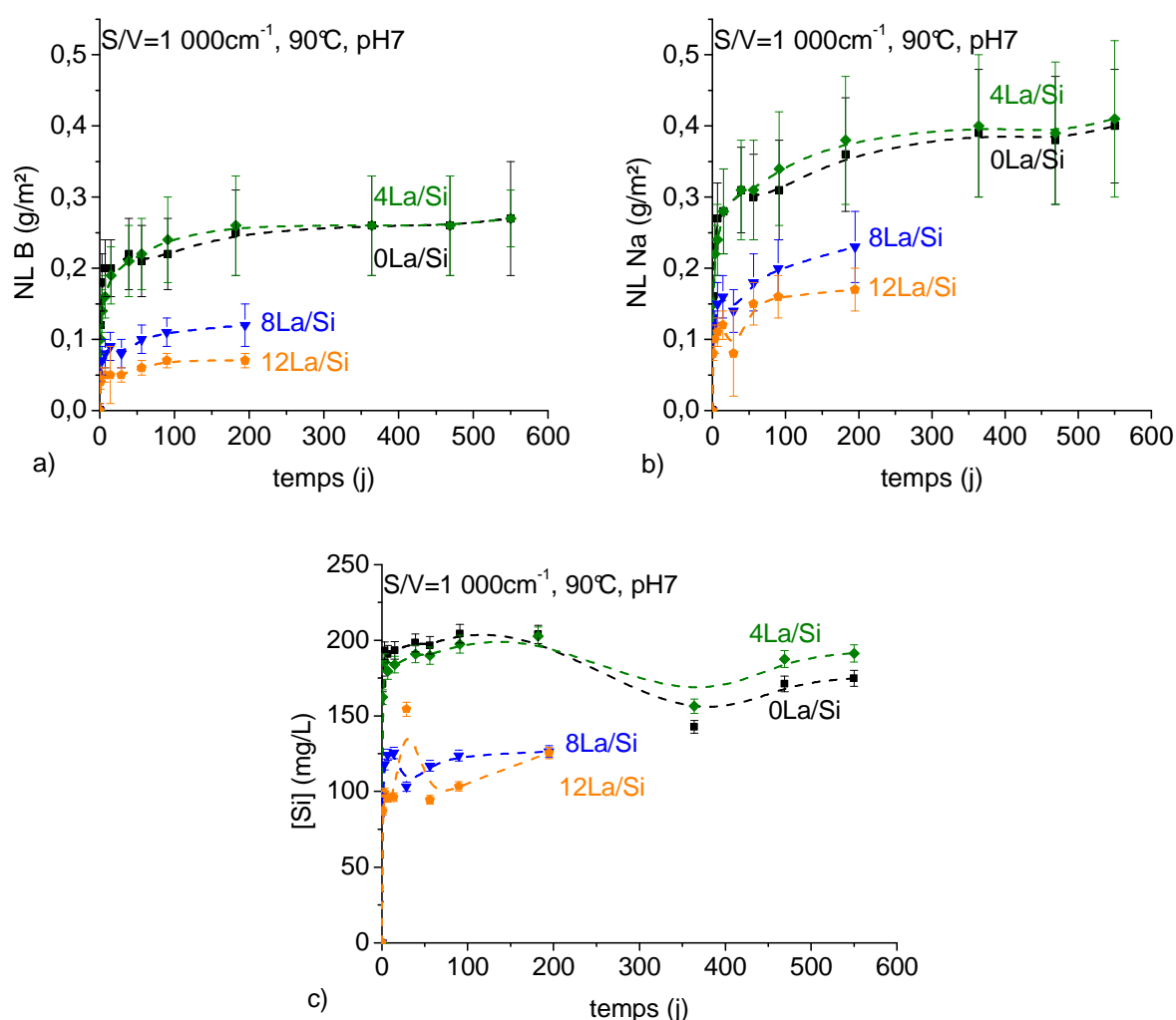


Figure 176. Pertes de masse normalisées de a) bore et de b) sodium et c) concentration en silicium au cours du temps pour une altération à pH7, à 90°C et avec un $S/V=1000 \text{ cm}^{-1}$ pour la série de verre riche en lanthane – Les pointillés servent de guide visuel

Comme en chute de vitesse, il apparaît que la concentration à saturation en silicium est plus lente à être atteinte pour les verres les plus riches en oxydes de lanthane. Par ailleurs, il faut attendre des échéances supplémentaires pour pouvoir déterminer les vitesses d'altération.

II.2. EFFET DE LA NATURE DE LA TERRE RARE

A l'instar des expériences réalisées avec un $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$, la concentration à saturation de silicium n'est pas dépendante de la nature de la terre rare, le degré d'altération du verre à l'euporium est aussi un peu plus important que pour le verre au néodyme ou au lanthane.

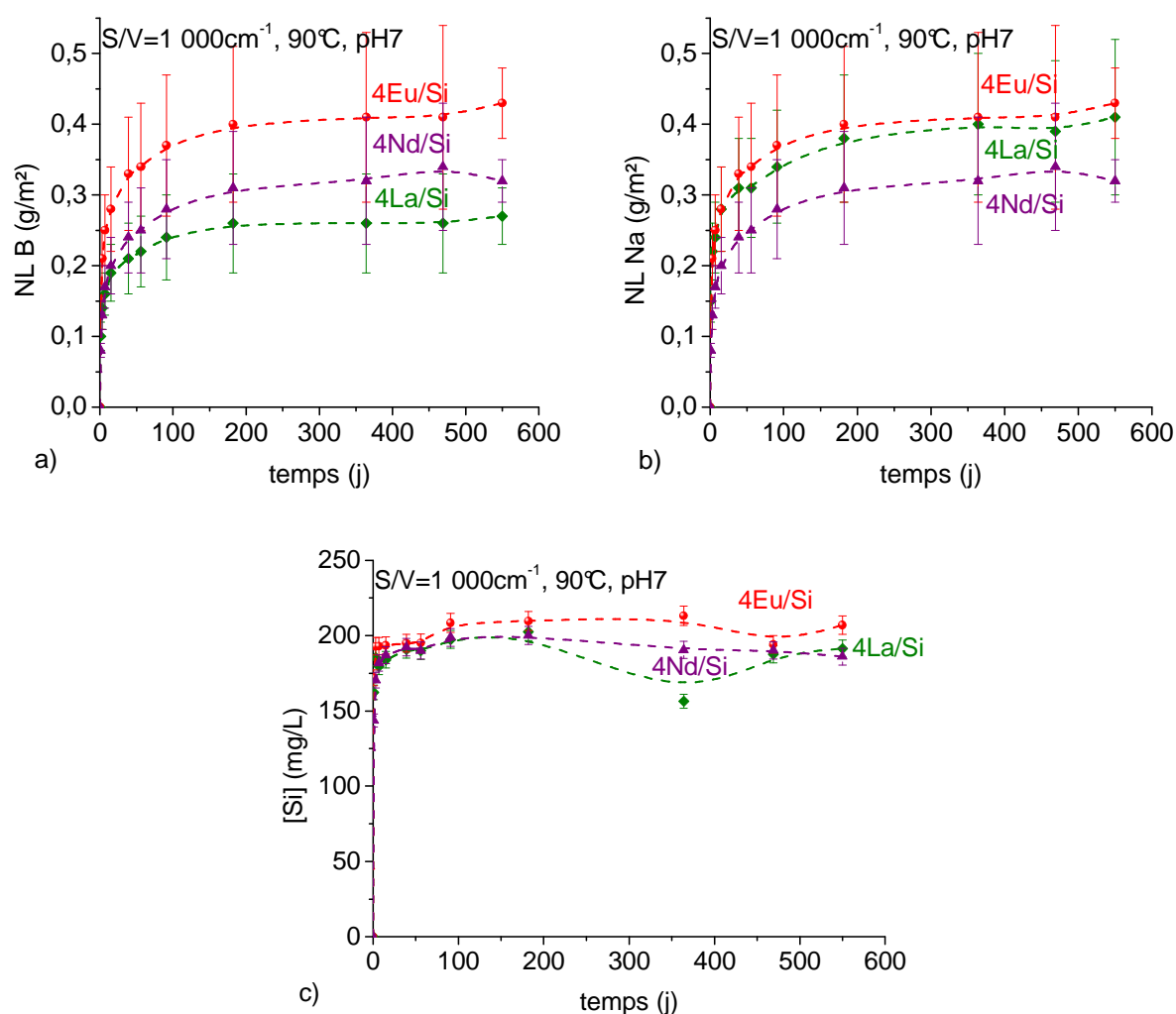


Figure 177. Pertes de masse normalisées de a) bore et de b) sodium et c) concentration en silicium au cours du temps pour une altération à $\text{pH}7$, à 90°C et avec un $S/V=1000 \text{ cm}^{-1}$ pour la série de verre avec différentes terres rares – Les pointillés servent de guide visuel

III. ALTÉRATION À PH9,5

A pH9,5, bore et sodium sont quasiment parfaitement congruent au cours du temps. Ces deux éléments peuvent alors être utilisés en traceur de l'altération. Ceci était aussi valable pour les expériences en conditions de chute de vitesse.

III.1. EFFET DE LA CONCENTRATION EN LANTHANE

Dans cette série, on remarquera l'altération quasiment à cœur du verre 0La/Si (sans terre rare) au bout de 56 jours seulement qui rend encore plus délicate l'interprétation. Les mêmes remarques qu'en régime de $S/V=15 \text{ cm}^{-1}$ peuvent tout de même être énoncées : la concentration à saturation en silicium est plus lente à être atteinte pour les verres chargés en oxyde de lanthane. Le degré d'altération est aussi plus faible pour les verres très chargés en oxyde de lanthane.

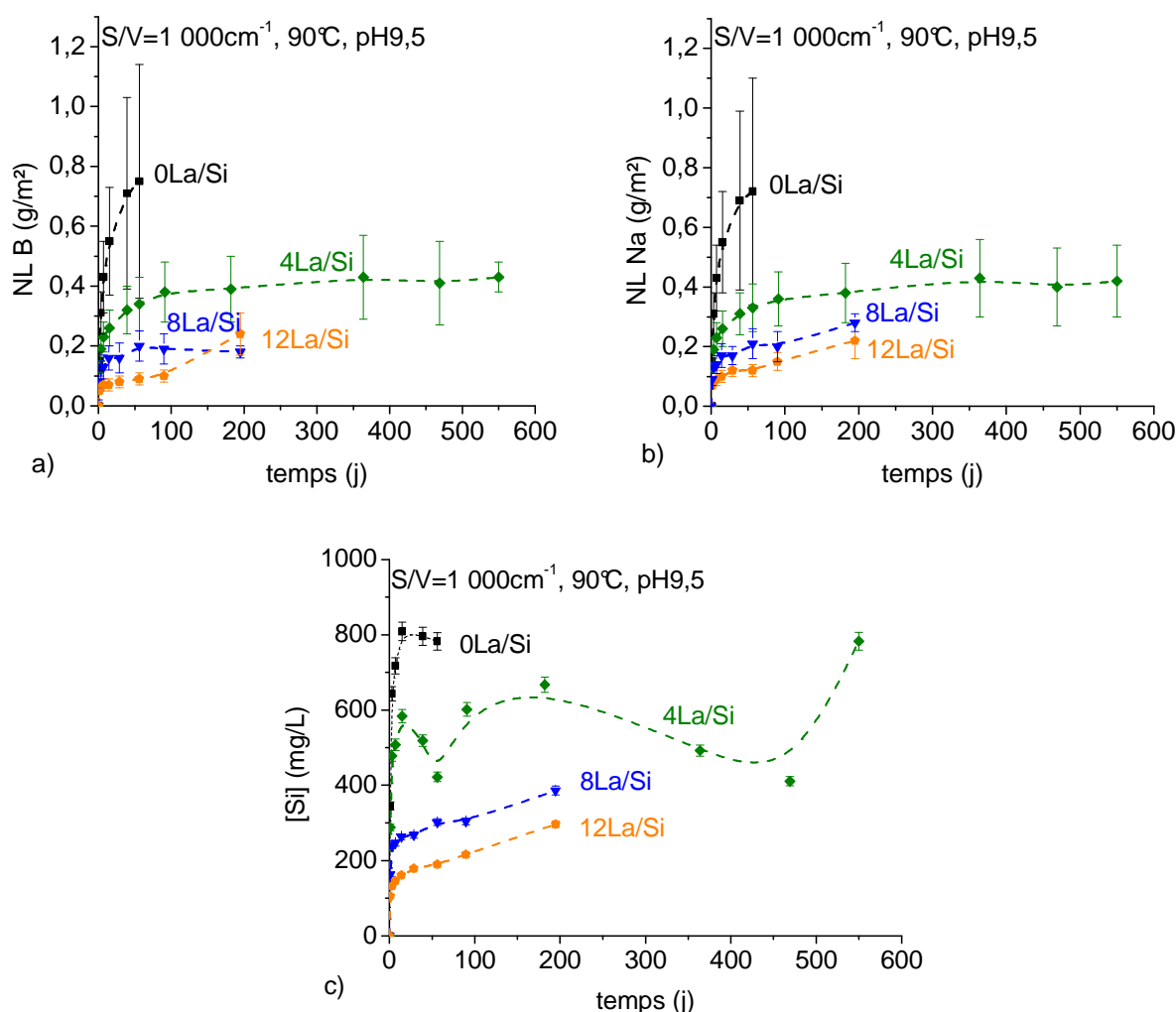


Figure 178. Pertes de masse normalisées de a) bore et de b) sodium et c) concentration en silicium au cours du temps pour une altération à pH9,5, à 90°C et avec un $S/V=1000 \text{ cm}^{-1}$ pour la série de verre à teneur variable en lanthane – Les pointillés servent de guide visuel

III.2. EFFET DE LA NATURE DE LA TERRE RARE

Les pertes de masse normalisées en bore et en sodium ainsi que la concentration en silicium sont présentées ci-dessous pour la série de verres fonction de la nature de la terre rare pour un $S/V=1000 \text{ cm}^{-1}$ et altéré à pH9,5 et à 90°C.

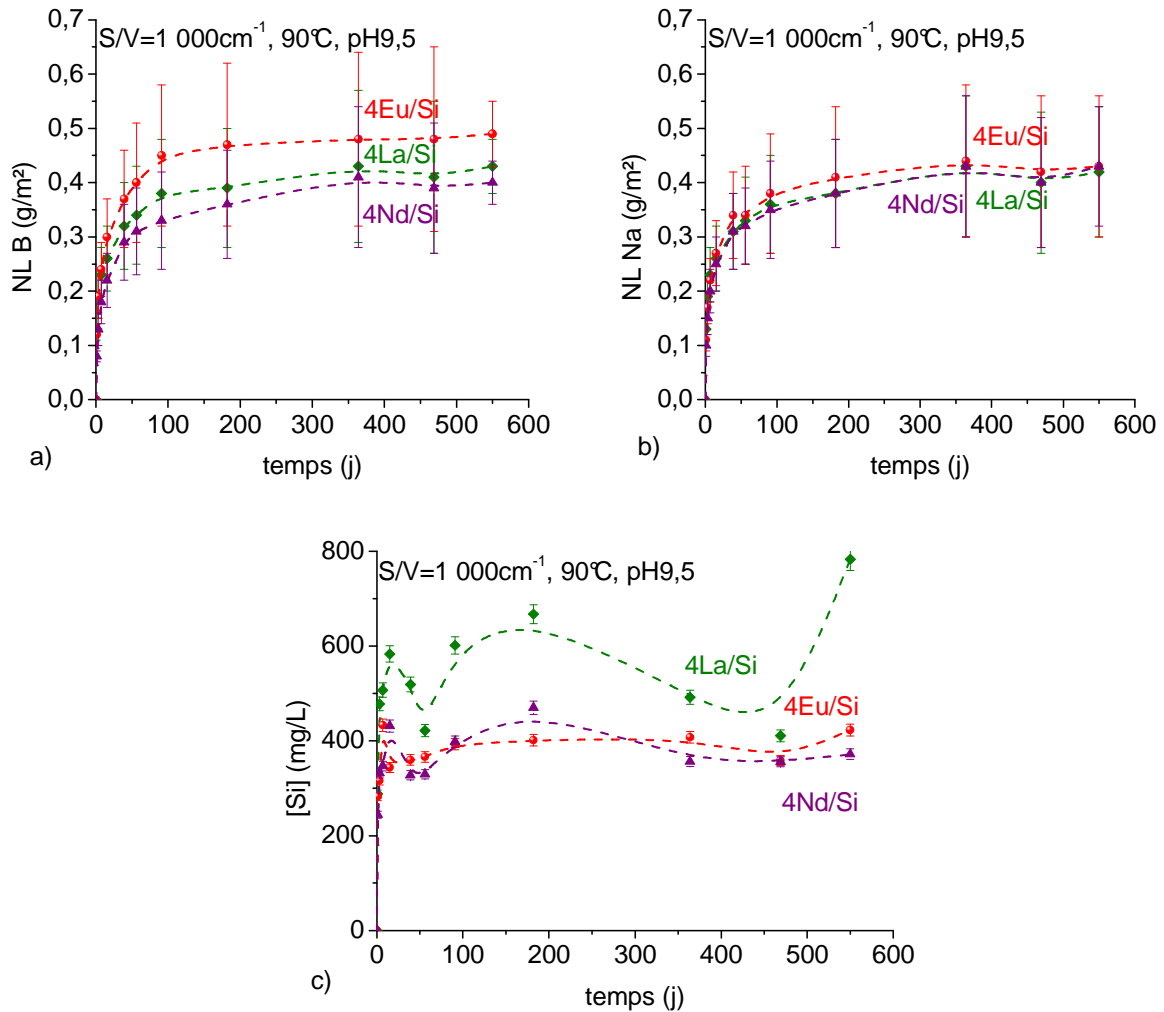


Figure 179. Pertes de masse normalisées de a) bore et de b) sodium et c) concentration en silicium au cours du temps pour une altération à pH9,5, à 90°C et avec un $S/V=1000 \text{ cm}^{-1}$ pour la série de verre avec différentes terres rares – Les pointillés servent de guide visuel

IV. VITESSES RESIDUELLES

Les vitesses n'ont pu être déterminées que pour la série de verres avec différentes terres rares car la série de verre à teneur variable ne possède pas assez d'échéances après la

zone de chute de vitesse (plateau avec peu d'échéances). Néanmoins, les vitesses résiduelles pour la série de verres avec différentes terres rares sont répertoriées dans le Tableau 37.

Tableau 37. Vitesses résiduelles à pH7 et à pH9,5 pour la série de verres avec différentes terres rares pour une altération à 90°C avec un rapport S/V=1000 cm⁻¹ (vitesse mesurée sur 4 points entre 182 et 550 jours)

V(Na) g.m⁻².j⁻¹	4La/Si	4Eu/Si	4Nd/Si
A pH7	(6,6 ± 6,6).10 ⁻⁵	(7,0 ± 7,0).10 ⁻⁵	(4,8 ± 4,8).10 ⁻⁵
A pH9,5	(10 ± 10).10 ⁻⁵	(4 ± 4).10 ⁻⁵	(10 ± 10).10 ⁻⁵